

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra textilní chemie

Zaměření: 3106T 002 Chemická technologie textilní

Aplikace nanočástic stříbra na textilní substráty

Applications of silver nanoparticles on textile substrates

Bibiána Bizubová

KTC - 608

Vedoucí práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Barbora Cigánová

Počet stran: 78

Počet obrázků: 47

Počet grafu: 13

Počet tabulek: 5

Dátum: 08.01.2010

Prehlásenie

Bola som oboznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č. 121/2000 Zb. o práve autorskom, predovšetkým § 60 – školské dielo.

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití mojej diplomovej práce a prehlasujem, že **s ú h l a s í m** s prípadným užitím mojej diplomovej práce (predaj, zapožičanie apod.).

Ak použijem diplomovú prácu alebo poskytnem licenciu k jej využitiu, som si vedomá povinností informovať o tejto skutočnosti TUL; v tomto prípade má TUL právo od mňa požadovať úhradu nákladov, ktoré vynaložila na vytvorenie diela až do jej skutočnej výšky.

Diplomovú prácu som vypracovala samostatne, s použitím uvedenej literatúry, na základe konzultácií s vedúcim diplomovej práce a konzultantmi.

V Liberci, dňa 8.januára 2010

.....

Podpis

Pod'akovanie

Touto cestou by som chcela pod'akovať predovšetkým vedúcemu mojej diplomovej práce Doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. za cenné rady, pripomienky k práci a za odborné vedenie pri jej tvorbe. Pod'akovanie patrí aj Mgr. Irene Horskej, Ph.D., ktorá mi pomohla s testovaním antibakteriálnych vlastností materiálov. Za ochotu a ústretovosť pri meraniach by som chcela pod'akovať Ing. Bc. Jarmile Studničkovej, Ph.D. Ing. Márii Průšovej a Ing. Jane Grabmüllerovej. Pod'akovanie patrí aj Ing. Barbore Cigánovej za praktické rady k téme.

V neposlednej rade by som pod'akovala svojim rodičom a najbližším, ktorý mi umožnili štúdium na vysokej škole, a po celú dobu ma podporovali.

Anotace

Cílem této diplomové práce je příprava nanočástic stříbra elektrochemickou metodou. V teoretické části práce jsou popsány současné poznatky o nanočásticích stříbra a jejich antimikrobiálních účincích. V experimentální části jsme analyzovali roztoky a také materiály, na kterých byly roztoky nanášeny. Roztoky s nanočásticemi byly analyzovány na laserovém analyzátoru velikosti částic, byla přeměřena spektrální charakteristika. Roztoky byly přeměřeny na emisním spektrometru. Na připravených vzorcích byla testována změna barevnosti, antimikrobiální účinek, laserová spektroskopie. Vzorky byly snímány rastrovým elektronovým mikroskopem (REM).

Klíčová slova: nanočástice, stříbro, elektrochemie, bakterie

Annotation

The goal of this diploma thesis is the preparation of the nanoparticles of silver by the means of electrochemical method. In the theoretical part of the thesis, the current knowledge of the nanoparticles of silver and its antimicrobial effects is described. In the experimental part, we analyzed solutions and the materials on which were the solutions applied, too. The solutions with nanoelements were analyzed on a laser analyzer of the size of elements which measured its spectral characteristics. The solutions were re-measured on an emissive spectrometre. The shift of colour scheme, the antimicrobial effects and the laser spectroscopy were tested on the prepared samples. The samples were scanned by reflection electron microscope. (REM).

Key words: nanoparticles, silver, electrochemistry, bacterium

Zoznam použitých skratiek

CO	bavlna
PA	polyamid
Obr.	obrázok
č.	číslo
DMF	N,N-dimethylformamid
min	minúta
RED.	redukcia
OX.	oxidácia
kys.	kyselina
REM	Rastrovacia elektrónová mikroskopia
TEM	Transmisná elektrónová mikroskopia
Plaz.	plazmované
Neplaz.	neplazmované
K	stupeň Kelvin
°C	stupeň Celzia
CCD	detekčný systém
vid'	pozri
atd'.	a tak ďalej
tab.	tabuľka
cca	celkom
napr.	napríklad
a pod.	a podobne
tzv.	takzvané
t.j.	to jest
m	meter
cm	centimeter
V	Volt
W	Watt
nm	nanometer
mm	milimeter
μm	mikrometer
l	liter

g	gram
mg	miligram
kPa	kilo Pascal
T	transmitancia priepustnosť
A	absorbancia
λ	vlnová dĺžka
E.Coli	Escherichia Coli
St.aureus	Staphylococcus aureus
G ⁺	grampozitívne
G ⁻	gramnegatívne
Nd:Yag	pulzový laser
LIBS	Spektroskopia laserom budeného plazmatu
Do	Dostava osnovy
Dú	Dostava útku

OBSAH

1. ÚVOD.....	10
2. TEORETICKÁ ČASŤ.....	11
2.1 NANOTECHNOLÓGIA.....	11
2.1.1 NANOTRUBIČKY	12
2.1.2 FULLERÉNY	12
2.1.3 VYUŽITIE NANOTECHNOLÓGIE.....	13
2.2 DISPERZNÉ SÚSTAVY.....	15
2.2.1 KOLOIDNÉ DISPERZIE	15
2.2.2 VLASTNOSTI KOLOIDNÝCH SÚSTAV	17
2.3 STRIEBRO.....	18
2.3.1 POUŽITIE STRIEBRA	19
2.3.2 KOLOIDNÉ STRIEBRO.....	20
2.3.3 ANTIMIKROBIÁLNE ÚČINKY KOLOIDNÉHO STRIEBRA	20
2.3.4 POUŽITIE KOLOIDNÉHO STRIEBRA.....	22
2.4 ELEKTROCHÉMIA	23
2.4.1 VEDENIE ELEKTRICKÉHO PRÚDU.....	23
2.4.2 OXIDAČNO REDUKČNÉ DEJE.....	24
2.4.3 BEKETOVOVA RADA KOVOV	25
2.4.4 ELEKTROLÝZA.....	25
2.4.5 FARADAYOVE ZÁKONY	26
2.5 MIKROORGANIZMY	27
2.5.1 BAKTÉRIA.....	27
2.5.2 TVAR BAKTERIÁLNYCH BUNIEK A ICH KOLÓNIÍ.....	29
2.5.3 ESCHERICHIA COLI	30
2.5.4 STAPHYLOCOCCUS AUREUS	31
2.5.5 PATOGENITA.....	32
2.6 POUŽITÉ TEXTILNÉ SUBSTRÁTY.....	32
2.6.1 BAVLNA (CO).....	32
2.6.2 ZLOŽENIE BAVLNY	33
2.6.3 VLASTNOSTI BAVLNY.....	33
2.7 POLYAMID (PA)	34
2.7.1 VLASTNOSTI PA	35
2.7.2 NANOVLÁKNA	36
2.7.3 VÝROBA NANOVLÁKIEN.....	37
3.EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	38
3.1 FORMULÁCIA EXPERIMENTU	38
3.2 VÝROBA NANOČASTÍC STRIEBRA ELEKTROCHEMICKY	38
3.3 METÓDY A PRÍSTROJE POUŽITÉ PRI ZISŤOVANÍ VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ	40
3.3.1 SPEKTROFOTOMETRIA.....	40
3.3.1.1 Popis základných spektrofotometrických veličín.....	41
3.3.1.3 Meranie spektrálnej charakteristiky	43
3.3.2 LASEROVÝ ANALYZÁTOR.....	46
3.3.2.1 Meranie veľkosti nanočastíc striebra na laserovom analyzátore.....	46
3.3.3 OPTICKÁ EMISNÁ SPEKTROMETRIA S INDUKČNE VIAZANÝM PLAZMATOM	48
3.3.3.1 Meranie na emisnom spektrometri.....	49

3.3.4 PREDÚPRAVA TKANINY	50
3.3.5 PLAZMA	50
3.3.5.1 Rozdelenie plazmy podľa teploty.....	51
3.3.5.2 Postup predúpravy plazmou	51
3.3.6 APLIKÁCIA STRIEBRA NA MATERIÁLY.....	52
3.3.7 HODNOTENIE FAREBNOSTI	52
3.3.7.1 Meranie farebnosti materiálov	53
3.3.7.2 Bavlna	54
3.3.7.3 Polyamid	55
3.3.8 ANTIBAKTERIÁLNE VLASTNOSTI PLAZMOVANÉHO A NEPLAZMOVANÉHO PA, BAVLNY NANOVLÁKNA A ÚČINOK STRIEBRA	56
3.3.8.1 Testované bakteriálne kmene	57
3.3.8.2 Hemolýza	58
3.3.8.3 Vzorky s E.COLI	59
3.3.8.4 Vzorky s ST.AUREUS.....	59
3.3.8.6 Vzorky s ST.AUREUS.....	60
3.3.8.8 Vzorky s ST. AUREUS.....	61
3.3.9 RASTROVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA.....	62
3.3.9.1 Meranie na REM	63
3.3.9.2 Polyamid	63
3.3.9.4 Nanovláknno	65
3.3.9.6 PA Fólia	66
3.3.10 LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY).....	68
3.3.10.1 Princíp merania na LIBS	69
3.3.10.2 Využitie LIBS	69
3.3.10.3 Meranie na LIBS	69
 4 ZÁVER.....	73
 5 POUŽITÁ LITERATÚRA.....	75

1. ÚVOD

Nanotechnológie čoraz častejšie prenikajú svojimi produktmi do bežného života. Hlavným dôvodom ich rozširujúceho sa uplatnenia sú výborne vlastnosti hmoty rozptýlenej vo forme čiastočiek o veľkosti až do desiatok nanometrov. Stále viac prenikajú do všetkých oborov ako napr. elektroniky, chémie, medicíny, biológie, energetiky, optiky atď. Nanotechnológia ponúka riešenie na veľa súčasných problémov a to vývojom menších, ľahších, rýchlejších a výkonnejších materiálov.

Takým typickým príkladom nanotechnológií dneška je príprava a využitie koloidných (nanočastíc) striebra. Striebro bolo už v minulosti využívané vďaka svojim optickým vlastnostiam (farbenie skla a keramiky) a baktericídnym účinkom (usmrcuje baktérie), ktoré využívali už starý Gréci a Rimanovia. Koloidné striebro pôsobí na viaceré funkcie bunky to má za následok antibakteriálny účinok na rozsiahlu časť lekárskeho mikróorganizmov, vrátane baktérií, húb a kvasiniek. Najviac využívané je v zdravotníctve ako doplnok stravy podporujúci imunitu. Pozitívne je že sa tieto nanočastice striebra nehromadia v organizme a nespôsobujú podráždenie ústnej sliznice, žalúdka a čriev. Ďalej sa využíva ako súčasť obväzových materiálov pri liečbe rán, ťažkých popálenín alebo preležanín. Vykazujú silnú ochrannú aktivitu voči HIV infikovaným bunkám. Pre svoje baktericídne účinky našli uplatnenie aj pri výrobe ponožiek, spodnej bielizne, odevov atď. Je známe aj využitie striebra k dezinfekcii zdrojov pitnej vody.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Nanotechnológia

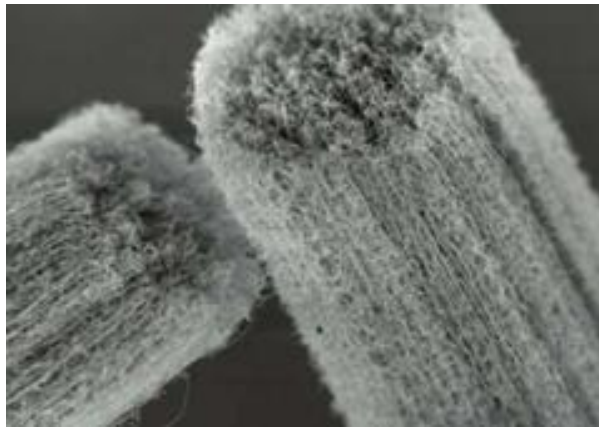
História nanotechnológie sa začala písať na konci 50-tich rokov minulého storočia. Prvý z priekopníkov nanotechnológií (avšak nepoužil tento názov) bol americký fyzik Richard Philips Feynman. Poukázal že všetko živé v prírode funguje na úrovni atómov a molekúl. Základná myšlienka bola predstavená na jeho prednáške nazvanej „*Tam dole je veľa miesta*“ (*There's Plenty of Room at the Bottom*), ktorú v roku 1959 prednášal na výročnej schôdzi Americkéj spoločnosti fyzikov na Kalifornskej technologickej univerzite CALTECH. Hovoril o probléme ako pripravovať systémy o veľmi malých rozmeroch a kontrolovať ich vlastnosti. Richard P. Feynman predpokladal že informácie, ktoré človek zhromaždil zo všetkých kníh sveta bude možné zapísať vo forme kocky, ktorej hrana meria 0,1 mm. [1],[35]

V 50-tych rokoch Richarda P. Feynmana nikto z vedcov nebral vážne. Odvtedy sa toho veľa zmenilo nasledujúce dve desaťročia priniesli miniaturizáciu v elektronike, o ďalšie desaťročie sa počítače premiestnili z veľkých hál na pracovné stoly. Objavili sa možnosti sledovania molekúl a atómov pomocou rastrového tunelového mikroskopu (STM) a mikroskopu využívajúceho atómových síl (AFM). Deväťdesiate roky priniesli internet, rozvoj mikrosystémového a genetického inžinierstva a prvé úspešné pokusy technológií v rozmeroch nanometrov. [1]

Praktický sa dá povedať, že sú to technológie, ktoré pracujú s časticami, ktorých veľkosť sa meria v nanometroch, alebo tiež milióntinách metrov a blížia sa tak k rozmerom molekúl, či atómov. Nanometer skrýva veľkosť jednej miliardtiny metra, je to rozmer 50 tisíckrát menší ako ľudský vlas. Jeden nanoelement je proti futbalovej lopte taký veľký ako futbalová lopta proti zemeguli. Látka rozdelená na maličké čiastočky má iné vlastnosti, ako keď je vo väčšom množstve. Napríklad maličké kúsky zlata sa tavia pri nižších teplotách ako celý zlatý nugát, kúsky striebra začnú byť jedovaté pre mikróby, nepatrná vrstvička medi prestáva v magnetickom poli viesť elektrický prúd. V nanosвете končí platnosť klasickej fyziky a chovanie atómov tak musí vysvetľovať kvantová fyzika. [2]

2.1.1 Nanotrubičky

Najpoužívanejšími "stavebnými prvkami" v oblasti nanotechnológií sú nanotrubičky (obr. 2.1) a fullerény. Nanotrubička je uhlíková rúrka jej povrch tvoria atómy čistého uhlíka. Názonejšie si môžeme nanotrubičku predstaviť ako vrstvu grafitu (zlúčenina uhlíka) zvinutú do tvaru valca. Priemer nanotrubičky je 1 až 5 nm a jej dĺžka môže byť až niekoľko mikrometrov . [2]



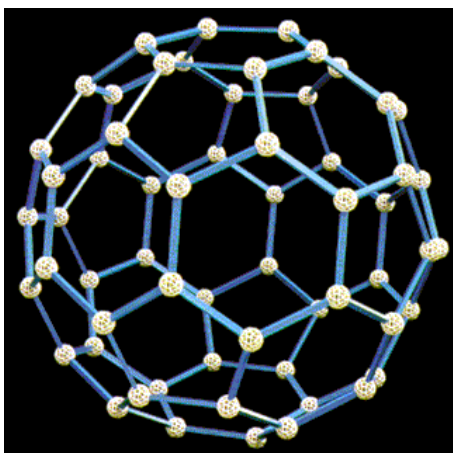
Obr. 2.1 Nanotrubička [2]

Majú veľké prednosti oproti doterajším materiálom - sú veľmi pevné, až 1000-krát pevnejšie ako oceľové vlákna a 6-krát ľahšie. Navyše sú výbornými vodičmi elektrického prúdu a tepla a za vhodných podmienok sa dokážu samoorganizovať do zložitejších štruktúr. Takisto sú schopné samoopravovania - ak chýba v štruktúre nanotrubičky atóm, dôjde k posunu iných atómov a medzera v nanotrubičke sa zaplní. [2]

2.1.2 Fullerény

Molekuly sú tvorené 60 atómami uhlíka, ktoré sú usporiadané do päť alebo šesťuholníkov. Rozmer fullerénu (obr. 2.2) je okolo 1 nm. Tieto molekuly nie sú len umelo pripravovanými štruktúrami. Vyskytujú sa v zemskej kôre, medzihviezdnom prachu a boli nájdené aj v niektorých z meteoritov. Do fullerénu môžeme "vložiť" nejaký cudzí atóm či atómy, čím zmeníme vlastnosti fullerénu. Potenciálne využitie

nachádzajú fullerény v medicíne - mohli by slúžiť ako "dopravcovia" liekov na presne určené miesto v ľudskom tele. Fullerén by predstavoval obal, vo vnútri ktorého by bol prepravovaný liek a po dopravení na dané miesto by liek uvoľnil. Fullerén je teda akousi kliebkou, do ktorej môžeme "uväzniť" atómy. [2]



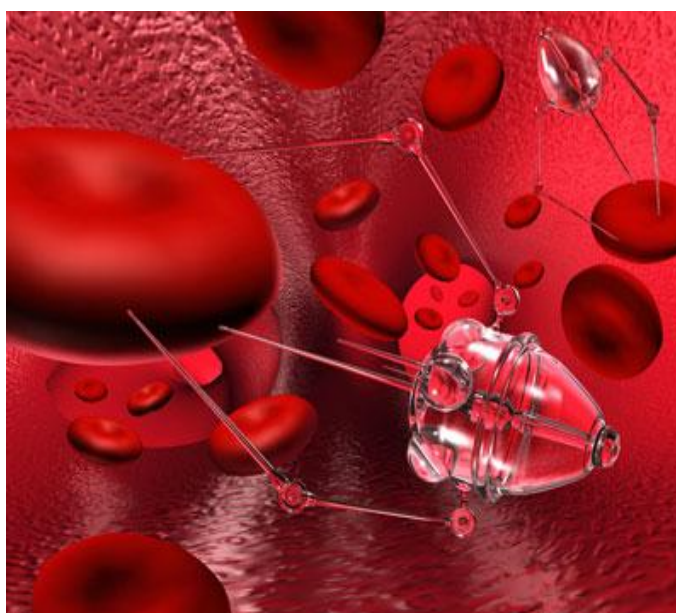
Obr. 2.2 Usporiadanie fullerénu [2]

2.1.3 Využitie nanotechnológie

Využitie nanotrubičiek bude v klasických integrovaných obvodoch pri konštrukcii tranzistorov. Podarilo sa zostrojiť (pri teplote 4 K) tranzistor pracujúci na frekvencii 2,6 GHz (čo je frekvencia súčasných moderných počítačov), takže v budúcnosti sa dá očakávať, že nanosúčiastky budú bežnou súčasťou našich počítačov. Ďalej je možnosť využitia nanotrubičiek na spevnenie plastov, ktoré sú používané pri výrobe automobilov, čím budú autá odolnejšie voči nárazom. V budúcnosti by sme mali byť schopný skonštruovať také materiály, vďaka ktorým sa auto nezdeformuje ani pri náraze veľkou rýchlosťou.

Využitie nanotechnológií neobišiel ani textilný priemysel. Už teraz existujú materiály, ktoré sú nepremokavé, odolné proti vetru, vzdušné a odpudzujúce špinu. Výskumníci z Nano-textu vyrobili oblečenie, ktoré sa nekrčí a zostane čisté, aj keď sa naň vyleje napr. víno. K bavlneným vláknam pripojili molekulové štruktúry, ktoré spôsobujú, že materiál neabsorbuje kvapalinu, ktorá s ňou dôjde do styku.. Do budúca možno bude patriť pranie a žehlenie medzi zbytočnosťami. [2]

V blízkej budúcnosti bude môcť profitovať z nanotechnológií aj medicína. Nástup nanotechnológie v medicíne bude pomalší ako v iných oblastiach. Musí sa preskúmať či nemajú nanoštruktúry zavedené do ľudského tela nejaké vedľajšie účinky, ktoré by poškodzovali zdravie človeka. Nanomateriály majú vynikajúce vlastnosti, ktoré nám umožnia výrobu umelých častí ľudského tela ako sú srdcové chlopne, svaly a pod. Jednou z aplikácií nanotechnológie je v podobe mikrokapsúl. Tie dopravujú liečivo na vopred určené miesto v tele, čím sa zvyšuje aj účinok liečiva. Nanoroboty (obr. 2.3) budú opravovať ľudské tkanivá, budú schopné doplniť imunitu v tele človeka postihnutého AIDS, prípadne merať v tele základné parametre ako teplota, pH, tlak krvi atď. Nanorúrky môžu slúžiť ako ihly v nanoinjekčných striekačkách, ktoré budú schopné prepichnúť bunkovú stenu a dopraviť do bunky presné množstvo určitej chemikálie.[2]



Obr. 2.3 Ilustrácia predstavy nanorobota slúžiaceho na „opravy“ ľudského tela

2.2 Disperzné sústavy

Koloidné sústavy sú jedným z troch základných prípadov tzv. disperzných sústav. Sú to sústavy, ktoré obsahujú aspoň dva druhy hmoty (dve fáze alebo zložky). Jedna z látok vždy tvorí základnú spojitú časť disperznej sústavy - **disperzné prostredie**, v ňom je rovnomerne rozptýlená druhá látka- **disperzná fáza**. Keď obsahuje disperzná sústava dve fáze, kde jedna z nich tvorí disperznú fázu a druhá disperzné prostredie, tak hovoríme o heterogénnej sústave (nerovnorodej). Medzi časticami dispergovanej fázy a prostredím, ktoré ich obklopuje, existuje určitá hranica (fázové rozhranie).

Ak disperzná sústava obsahuje dve zložky a len jednu fázu, tvorí jedna zložka opäť disperznú fázu a druhá disperzné prostredie, tak hovoríme o homogénnej sústave (rovnorodej). [3]

2.2.1 Koloidné disperzie

Koloidná chémia sa zaoberá štúdiom vlastností možností prípravy a využitia sústav, v ktorých je jedna látka veľmi jemne (koloidne) rozptýlená v druhej. V prípade, že častice disperznej fázy sú rozptýlené v disperznom prostredí v podobe častíc o veľkosti a rozmeru cca 1 nm, alebo menších ako 1 μm (pozorovateľné v elektrónovom mikroskope, ale nie v optickom mikroskope), jedná sa o **koloidno disperzné sústavy** ($10^{-9} < d < 10^{-6} \text{ m}$). Kde d predstavuje veľkosť častíc v metroch. [4]

Ich chovanie sa vymyká popisu chovania sústav podľa klasickej fyzikálnej chémie, ktorá nepredpokladá, že by sa sústavy mohli chovať rozdielne podľa veľkosti častíc, ktoré ich tvoria. Toto abnormálne chovanie koloidných sústav súvisí s tým, že u veľmi malých častíc disperznej fázy je dôležitý ich povrch. Povrchové molekuly majú kvôli chýbajúcim príťažlivým interakciám na rozhraní fázy vyššiu energiu, a preto sa chovajú odlišne od molekúl v objemu častice. To sa odráža na ich vlastnostiach napr. farbe, vodivosti atď.

Ich častice vykonávajú slabší tepelný pohyb ako analytické disperzie ale intenzívnejší ako hrubé disperzie. Intenzita pohybu rastie so stupňom disperzity. Difundujú a sedimentujú pomalšie a vyvolávajú malý osmotický tlak (tendencia vody prechádzať cez polopriepustnú membránu do roztoku. Prechodu zabránime pôsobením osmotického tlaku) .

Podľa počtu molekúl ich môžeme deliť:

Molekulárne : roztoky makromolekúl ktoré vznikajú samovoľným rozpúšťaním. Riadia sa termodynamikou pravých roztokov. Stabilitou sa podobajú pravým roztokom a sú homogénne.

Polymolekulárne: *a) asociatívne koloidy*- ktoré vznikajú samovoľným rozpúšťaním sú stabilné.

b) heterogénne koloidy- nevznikajú samovoľne ale umelým dispergovaním alebo zrážaním.

Koloidy sú nestále koagulujú, sedimentujú a starnú. Majú obrovskú plochu fázového rozhrania, ktorá stúpa so stupňom disperzity. [4]

Keďže koloidných sústav existuje veľa (oblaky, hmla, peny), delia sa koloidné sústavy podľa niekoľkých kritérií na skupiny s podobnými vlastnosťami. Najzákladnejšie delenie je na základe skupenského stavu disperznej fázy a disperzného prostredia za štandardných podmienok .

Ďalšie delenie koloidných sústav vychádza z interakcií medzi molekulami disperznej fázy a disperzného prostredia. Pokiaľ prevládajú kohézne sily medzi molekulami v jednotlivých fázach nad adheznými silami medzi molekulami v oboch stretávajúcich sa fázach, potom hovoríme o lyofóbnom (fázovom) koloide, v opačnom prípade o lyofilnom (molekulovom) koloide. Lyofóbne koloidy obvykle tvoria anorganické látky, sú nestabilné, rýchlo dochádza k spojovaniu častíc a ich sedimentácií. Lyofilné koloidy sú naopak veľmi stabilné, obvykle sú to vlastne pravé roztoky makromolekulárnych látok, ich molekuly sú tak veľké, že nesú základné znaky príslušnej makrofázy.[4]

2.2.2 Vlastnosti koloidných sústav

Molekulárno kinetické vlastnosti

Pre koloidné častice je typický chaotický pohyb, nazvaný po jeho objaviteľovi Brownov pohyb. Tento pohyb súvisí s tým, že na koloidné častice narážajú molekuly disperzného prostredia, pohybujúcich sa tepelnými pohybmi. Pretože nárazy molekúl na koloidné častice sú náhodné, vzniká obvykle nenulový moment sily, ktorá časticu posunie v priestore o náhodnú dráhu v náhodnom smere. Tento pohyb má za určitej situácie akýsi zmysel, či smer, daný koncentračným gradientom v sústave - difúzia koloidných častíc. Koloidná častica sa teda obdobne ako molekuly rozpustenej látky v pravom roztoku snaží zachovať svoje rovnomerné rozptýlenie v celom objeme sústavy, podľa veľkosti podstatne rýchlejšie (napr. pri delení bielkovín).[5]

Optické vlastnosti

Koloidné častice nie sú vidieť pod optickým mikroskopom, ale so svetlom (absorbujú podobne ako pravé roztoky), ale navyše na nich dochádza aj k rozptylu svetla (fotóny sa po priechode koloidnej sústavy šíria všetkými smermi, nie len v smere pôvodného lúča svetla). Rozptyl svetla je pre koloidy veľmi charakteristický a často pozorovateľný okom. Prvý kvalitatívny popis rozptylu svetla na koloidoch podal Tyndall. Presne po ňom, bol efekt rozširovania sa lúča svetla po priechode koloidnej sústavy do kužeľa, nazvaný ako Tyndallov kužeľ. Rozptyl svetla obecné závisí na veľkosti častíc. Veľké častice rozptyľujú svetlo viac než malé a na vlnovej dĺžke dopadajúceho svetla - kratšie vlnové dĺžky sú rozptyľované viac.[5], [53]

Elektrické vlastnosti

Koloidné sústavy sú ovplyvňované vonkajším elektrickým poľom, to spôsobuje pohyb koloidných častíc či disperzného prostredia. Súhrnne sa tieto javy nazývajú ako elektrokinetické javy a súvisia s existenciou povrchového náboja na časticiach. Tento náboj je meraný ako tzv. elektrokinetický (zeta) potenciál.[5]

Elektrický náboj, na povrchu koloidných častíc, je zodpovedný za ich stabilitu voči spojovaniu, pretože častice s rovnakým elektrickým nábojom sa silne elektrostaticky odpudzujú. Zrušením alebo znížením tohto náboja vedie k destabilizácii koloidov.[5]

2.3 Striebro

Striebro je chemickým prvkom I.B skupiny v periodickej sústave (obr. 2.4). Je to mäkký kov bielej farby s vysokým leskom, ktorý má veľmi dobrú kujnosť a ťažnosť. Vyznačuje sa výbornou vodivosťou elektrického prúdu a tepla. Hneď po zlate má najväčšiu hmotnosť zo všetkých kovov. Jeho povrch na vzduchu rýchlo žltne, hnedne až černie. Striebro totiž reaguje so sírovodíkom, ktorý vzduch v malej miere obsahuje a na jeho povrchu sa vytvára tenký povlak čierneho sulfidu strieborného. Jeho ostatné vlastnosti sú v tab.2.1 [6]

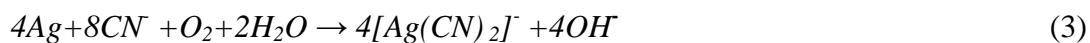


Obr. 2.4 Prírodné rýdze striebro.[7]

Nerozpúšťa sa v neoxidujúcich kyselinách a zriedenej kyseline sírovej. S koncentrovanou H_2SO_4 (1) však reaguje, ale veľmi pomaly:



Striebro odoláva pôsobeniu roztokov alkalických hydroxidov, ale rozpúšťa sa v kyseline dusičnej(2) a tiež v roztokoch kyanidov (3) za prítomnosti kyslíku.



Tab.2.1 Základné vlastnosti striebra [8]

STRIEBRO	
Periodickej sústave	I.B skupina
Chemická značka	Ag
Latinský názov	Argentum
Farba	kovovo biela časom černie
Symetria	Kocková
Protónové číslo	47
Elektronegativita (Pauling)	1,63
Relatívna atómová hmotnosť	107,868 (± 3)
Skupenstvo	Pevné
Počet prírodných izotopov	2
Teplota topenia	961° C (pri tlaku 101,3kPa)
Teplota varu	2155° C (pri tlaku 101,3kPa)
Hustota	10,49g/cm ³
Tvrdosť	2,5 (Mohsova stupnica tvrdosti)
Miesta ťaženia v ČR	Kutná Hora, Jihlava, Příbram
itsontsaIV	Kujné, tepelná a elektrická vodivosť
Použitie	Elektrotechnika, medicína, šperkárstvo, mincovníctvo, fotografický priemysel

2.3.1 Použitie striebra

Najviac využívaným bolo striebro pri výrobe fotiek, kde používali na ich vyvolanie strieborné halogenidy . Fotografické materiály sú vyrábané buď so zníženým obsahom striebra alebo celkom bez striebra a fotografia je v stále väčšej miere nahradzovaná xerografiou a elektronickým spôsobom zobrazovania. Striebro sa používa ku galvanickému postriebrovaniu predmetov, k výrobe zrkadiel, mincí, príprave zubného amalgámu a výrobe šperkov. Tiež v elektronickom priemysle pri výrobe CD a DVD nosičov ako záznamové médium. [8]

2.3.2 Koloidné striebro

Koloidné striebro sa podieľa na dozrievaní T-buniek, jednej z najdôležitejších zložiek imunitného systému, dá sa povedať že podporuje imunitný systém. V krvnom obehu rýchlo umŕtvuje baktérie. Striebro postihuje enzým, ktorý všetky jednobunečné patogény využívajú vo svojom kyslíkovom metabolizme. To spôsobuje že dané mikroorganizmy umierajú za 6 minút po bezprostrednom kontakte so striebrom. Koloidné striebro sú maličké častice a ióny čistého striebra suspendované v destilovanej vode (bez elektrických nábojov). Majú rovnaký elektrický náboj takže sa vzájomne odpudzujú a sú v neustálom pohybe. Preto sa dá povedať, že koloidné striebro je aktívne. Čím menšie sú častice tým bude roztok účinnejší. Optimálna veľkosť strieborných častíc je od 1,5 - 5nm pri koncentráciách 10mg/l. [9]

Pre porovnanie vírusy majú veľkosť od 15 - 150nm a baktérie 350 - 1000nm, sú teda podstatne väčšie ako častice koloidného striebra. Vďaka svojej veľkosti však môžu vniknúť do vnútra patogénu a podporovať liečebný proces. Výskum s koloidným striebrom ukázal že väčšina baktérií a vírusov proti koloidnému striebru nedokáže vyvinúť sebaobranný mechanizmus. Častice striebra ktoré sú v organizme, nazvali vedci ako „strieborné strely“. Znamená to, že samy vyhľadávajú choroboplodné zárodky priťahujú ich svojim opačným elektrickým nábojom (majú silný kladný náboj, zatiaľ čo väčšina choroboplodných zárodkov má záporný náboj). Častice striebra obiehajú v tele asi 4-5 dní a následne sú vylučované pomocou ľadvín, lymfatického systému a čriev.[9]

2.3.3 Antimikrobiálne účinky koloidného striebra

Striebro nie je len ušľachtilým kovom ale tiež stopovým prvkom, ktorý je veľmi dôležitý pre správnu funkciu ľudského organizmu. Antimikrobiálne vlastnosti striebra zaznamenala už staroindická medicína. K využitiu striebra ako antimikrobiálneho prostriedku došlo v čase Rímskeho impéria. Patricijské domy uchovávali jedlo v strieborných nádobách a do mlieka a tekutín sa ukladali strieborné mince.

- V 14 storočí počas morovej epidémie európsky bohatý rodičia dávali svojim deťom sať strieborné lyžičky.

- V 19. storočí v Nemecku zistili, že slabý roztok striebra pôsobí ako dezinfekcia pri zápaloch očí bez toho aby dráždili sliznicu.
- V roku 1919 bolo zistené, že striebro chráni organizmus proti veľkým dávkam toxínov pri ochorení tetanom a záškrtom.
- V roku 1923 sa potvrdilo skľudňujúce pôsobenie koloidného striebra. Bolo zistené že striebro podporuje liečbu bakteriálnych infekcií.
- V rokoch 1920-1940 sa veľmi jemne mleté striebro používalo proti mnohým infekciám a lokálne pri popáleninách a mykózach.
- Od roku 1938 je známe že striebro pôsobí proti viac než 650 mikroorganizmov.
- V roku 1970 vypracoval Dr. Carl Mayer nové metódy liečenia ľudí s popáleninami. Našiel informácie o striebre a jeho vlastnostiach, ktoré umožňujú likvidáciu „dýchacích“ enzýmov choroboplodných zárodkov. Striebro používal ako stimulačný prostriedok na hojenie kože a iných mäkkých tkaní.
- V roku 1992 bola vytvorená hypotéza že striebro môže byť v budúcnosti používané ako antivírusový a antibakteriálny prostriedok a bude sa používať v boji proti mutovaným patogénom (choroboplodné mikroorganizmy), ktoré sú odolné voči antibiotikám. V 90 rokoch bolo potvrdené že koloidné striebro nemá vedľajšie účinky na organizmus. Bolo zistené že osoby ktoré majú nízku hladinu striebra ako stopového prvku, sú často nachladený, majú chrípky a iné vírusové a bakteriálne infekcie.[9]

V súčasnej dobe sa vo svete používajú liečebné preparáty a potravinové doplnky obsahujúce striebro. Medzi ne patrí sulfadiazín strieborný (bakteriálna a mykotická infekcia, popáleniny)

Dusičnan strieborný (očná infekcia u novorodencov), jodid strieborný (dezinfekčný prostriedok proti bolesti), oxid strieborný (používaný pri epilepsii), metalické striebro v koloidnej forme je považované ako antibiotikum alebo ako potravinový doplnok.[9]

2.3.4 Použitie koloidného striebra

Koloidné striebro je známym antibakteriálnym, protivírusovým a dezinfekčným prostriedkom.

Roztok koloidného striebra obsahuje častice čistého striebra ,ktoré pôsobia:

- podporne pri bakteriálnych , vírusových, mykotických infekciách
- podporujú protizápalové procesy a napomáhajú pri dezinfekcii
- zmiernujú bolesť a svrbenie kože
- počas choroby napomáhajú pri vytvorení zástupného imunitného systému
- podporujú regeneráciu poškodených buniek

Antibiotický a fungicidný (antimykotický) účinok striebra je daný priamym prenikaním do baktérie. Konkrétne jeho reakciou s -SH skupinami oxidačných metabolických enzýmov baktérie čím dôjde k jej uduseniu, pretože striebro vytvára aktívny kyslík. Veľkou výhodou je že nedochádza k vzniku rezistencie baktérií na striebro, tak ako je to pri použití antibiotík a dezinfekčných prostriedkoch.[10]

Pozitívne je že sa nehromadí v organizme a nespôsobuje podráždenie ústnej sliznice, dutiny žalúdka a čriev. Nanočastice striebra vykazujú silnú ochrannú aktivitu voči HIV infikovaným bunkám. Antimikrobiálna aktivita koloidných častíc striebra je ovplyvnená rozmermi týchto častíc. V rozvoji syntéz nanočastíc je preto kladený dôraz na kontrolu veľkosti nanočastíc striebra. [9]

V súčasnosti sa vyrába špeciálna tkanina so striebornou vrstvou používaná nielen ako obväzový materiál ale aj na výrobu strieborného oblečenia. Tkanina ma radu výhod je schopná rozvádzať teplo (v zime hriať a v lete chladiť),alebo tvoriť slabé magnetické pole zo statickej elektriny, čím sa môžu obmedzovať opuchy a zlepšovať krvný obeh. Obväzy, ktoré obsahujú striebro ničia celú radu baktérií. Ponožky s obsahom nanočastíc striebra odstraňujú zápach, plesňové ochorenia, svrbenie nôh a urýchľuje hojenie rán pritom sa zachovávajú klasické vlastnosti bavlnených ponožiek. Novinkou v oblasti elektroniky je použitie striebra pre efektívnejšie pranie- Silver wash. Základom systému Silver wash sú strieborné doštičky umiestnené v pračke. Z nich sa pri poslednom praní uvoľňujú do bielizne ióny striebra, ktoré zničia veľkú časť baktérií, pachy.[11]

2.4 Elektrochémia

Elektrochémia je odbor fyzikálnej chémie, ktorá sa zaoberá rovnováhami a dejmi v sústavách v ktorých aspoň jedna zo zložiek je schopná niesť elektrický náboj.[12]

Zaoberá sa vzájomnými premenami elektrickej a chemickej energie, chemickými dejmi a rovnováhami v systémoch obsahujúcich elektricky nabité častice (ióny).

Schopnosť elektrolytov viesť elektrický prúd je daná pohybom iónov v elektrolytoch pôsobením elektrického poľa. Keď nepôsobí elektrické pole, ióny sa pohybujú chaoticky, neusmerneným pohybom. Vytvorením elektrického poľa v elektrolyte (ponorením elektród do elektrolytu a pôsobením elektrického napätia na elektródy) sa usmerní pohyb iónov do jedného prevažujúceho smeru daného.[12]

2.4.1 Vedenie elektrického prúdu

Elektródou je vodič prvej triedy (kov), ktorým je do elektrolytu privádzaný respektíve odvádzaný elektrický náboj. Rozoznávame tri základné typy vodičov:

- **vodiče I. triedy** - prúd je vedený prostredníctvom voľných elektrónov (kovová mriežka). Priechodom prúdu sa vodiče nemenia ich elektrický odpor stúpa so vzrastajúcou teplotou.
- **vodiče II. triedy** – elektrický prúd je vedený prostredníctvom usmerneného pohybu iónov (roztoky, taveniny elektrolytov). Priechodom prúdu dochádza k určitým zmenám a ich odpor s rastúcou teplotou klesá.
- **vodiče III. triedy** – prenos náboja je sprostredkovaný ako iónmi tak elektrónmi typickým predstaviteľom je ionizovaný plyn (plazma) [12]

Odpor vodiča I. triedy(kov) aj II. triedy(elektrolyt) je daný Ohmovým zákonom (4)

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad (4)$$

R.....odpor

U.....napätie [V]

I.....prúd [A]

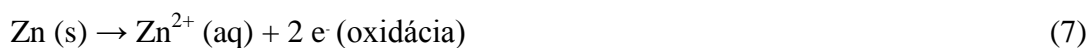
2.4.2 Oxidačno redukčné deje

Za oxidačno redukčný dej môžeme označiť každú reakciu pri ktorej dochádza k prevodu elektrónu od donoru (redukčného činidla) k akceptoru (oxidačnému činidlu). Celkovým efektom redoxnej reakcie je zmena oxidačného čísla (5).



Cu^{2+} ióny sú oxidačným činidlom (pri reakcii sa mení oxidačné číslo z hodnoty $z = +2$ na $z = 0$) a kovový zinok je redukčným činidlom (jeho oxidačné číslo sa mení zo $z = 0$ na $z = +2$). Pričom z - je počet prevádzaných elektrónov)

Každú redoxnú reakciu môžeme zapísať ako súčet dvoch jednotlivých reakcií, ktoré ukazujú odovzdávanie elektrónu (oxidácia) (7) a prijatie elektrónu (redukcia) (6).



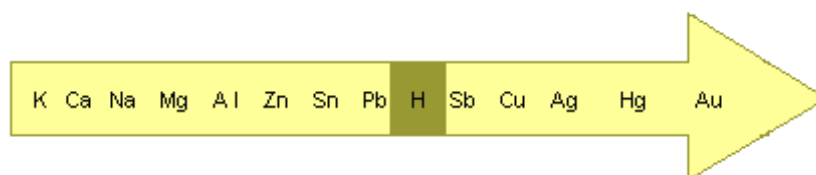
Je zvykom písať obidva jednotlivé reakcie redukčne (8,9):



takže výsledná redoxná reakcia je potom rozdielom obidvoch jednotlivých dejov.

Pri oxidačne redukčných dejoch dochádza k prevodu elektrónu z oxidovanej na redukovanú látku. Pretože pohyb elektrónu predstavuje elektrický prúd, je možné pri vhodnom usporiadaní pomocou elektrického prúdu vyvolať oxidačno redukčné zmeny. Alebo naopak produkovať elektrický prúd v dôsledku chemických alebo koncentračných zmien, ku ktorým dochádza v systéme spontánne

Redoxná rovnováha sa ustáli v reakčnej sústave, kde prebiehajú oxidačno- redukčné (redoxné) reakcie, pri ktorých dochádza k prenosu elektrónov. Pre určenie redoxných vlastností kovov a ich iónov pri vzájomnej interakcii slúži Beketovova rada kovov (obr.2.5).[13]



Obr. 2.5 Beketovova rada kovov. [14]

2.4.3 Beketovova rada kovov

Je nazývaná aj elektrochemická rada napätia, pretože zoraďuje kovy podľa ich vzrastajúcich štandardných elektródových potenciálov. Beketovova rada je zostavená podľa chovania kovov vo vodnom prostredí to znamená podľa schopnosti odštepovať elektróny a tvoriť katióny (oxidovať). Rada je zostavená tak že v smere šípky klesajú ich redukčné schopnosti a schopnosť reagovať so zriedenými kyselinami a tiež klesá chemická reaktivita. Pozícia vodíka ma svoj význam. Zaraďuje sa do rady, pretože tvorí katióny podobne ako kovy. Kovy naľavo od vodíku sú schopné vytlačiť vodík z kyselín (sú rozpustné v kyselinách) a hovoríme im neušľachtilé kovy. Kovy napravo od vodíku nie sú schopné vytlačiť vodík z kyselín (nie sú rozpustné v kyselinách) a nazývame ich ušľachtilé kovy. Navzájom sa kovy vytlačujú z roztoku svojich solí. Kovy, ktoré stoja v rade viac vľavo ľahko odštepujú elektróny a tvoria katióny. Preto je člen schopný redukovať kation kovu, ktorý stojí od neho napravo. Z toho vyplýva že vždy kov, ktorý je viac vľavo má schopnosť vytláčať kovy od neho na pravo. [14]

2.4.4 Elektrolýza

Pod pojmom elektrolýza rozumieme elektrochemický dej pri ktorom priechodom elektrického prúdu roztokom, alebo taveninou elektrolytu, dochádza k látkovým zmenám. [12] Katódou je do elektrolytu privádzaný prúd vo forme elektrónov, v elektrolyte prenášajú náboj ióny a z anódy sú opäť odvádzané elektróny. Musí teda v miestach styku vodičov dochádzať pri prechode prúdu k chemickým zmenám, k elektrolýze. Pri elektrolýze je vynúteným dodaním elektrickej energie obrátený priebeh redoxnej reakcie, ktorá by samovoľne prebiehala so súčasným uvoľnením

elektrickej energie, v galvanickom článku. Je to významný postup, ktorým sa vyrába veľa látok. Elektrolýza sa využíva pri elektrolytickej výrobe kovov z tavenín (alkalické kovy, horčík, hliník), elektrolytickom čistení kovov (rafinácia surovej medi), galvanickom pokovovaní (chrómovanie, niklovanie, pozlacovanie) za účelom protikoróznej ochrany, pri eloxovaní (elektrolytická oxidácia hliníku). [15] [16]

2.4.5 Faradayove zákony

1. Faradayov zákon

Popisuje priebeh elektrolýzy po kvantitatívnej stránke. Hmotnosť látok vylúčených alebo inak chemicky premenených pri elektrolýze je priamo úmerný elektrickému náboju, ktorý preniesli ióny pri elektrolýze (10). [16]

$$m = A \times Q \quad (10)$$

m..... hmotnosť vylúčenej látky

A..... elektrochemický ekvivalent látky

Q..... elektrický náboj ktorý prešiel elektrolytom

2. Faradayov zákon

Látkové množstvá vylúčené rovnakým nábojom sú pre všetky látky chemicky ekvivalentné, alebo elektrochemický ekvivalent A závisí priamo úmerne na molárnej hmotnosti látky (11). [16]

$$A = \frac{Mm}{F \times z} \quad (11)$$

F Faradayova konštanta $F = 9,6481 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

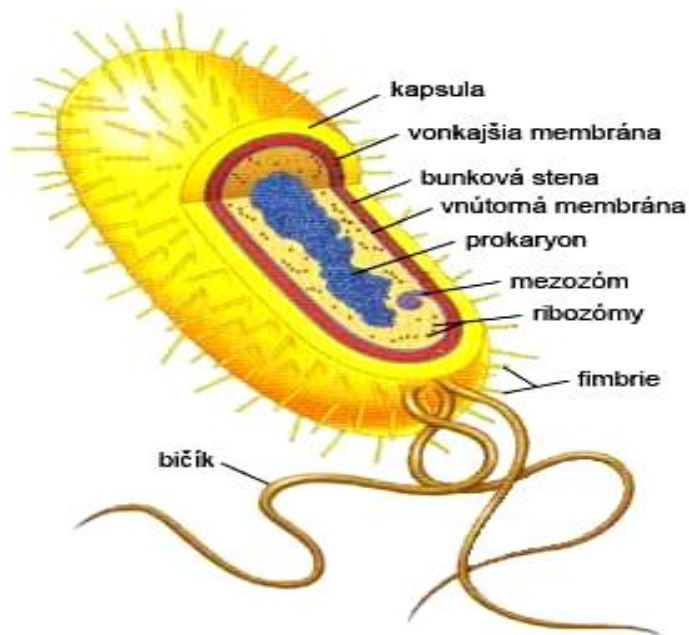
z počet elektrónov, ktoré sú potrebné pri vylúčení jednej molekuly (napr. pre $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ je $z = 2$, pre $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ je $z = 1$). [16]

2.5 Mikroorganizmy

Mikroorganizmy sú rozšírené v celej biosfére nachádzajú sa na celom zemskom povrchu (v pôde, vo vode a vo vzduchu). Zohrávajú veľkú úlohu v prírode aj v živote človeka. Sú jedným z hlavných činiteľov ovplyvňujúci tvorbu a zachovanie životného prostredia na našej planéte. Mikroorganizmami označujeme všetky jedno a viacbunkové organizmy, ktoré nie sú schopné vytvoriť funkčné diferencované tkanivo alebo pletivo. Výraznou vlastnosťou mikróbov je ich rýchla adaptácia na najrozmanitejšie živiny, prostredie a ich obrovská rýchlosť rozmnožovania. Najzávažnejšie negatívne účinky vyplývajú z činnosti patogénnych mikroorganizmov, ktoré spôsobujú rôzne ochorenia ako človeka, tak zvierat a rastlín. Medzi nežiaduce účinky mikroorganizmov patrí aj rozkladanie potravín, potravinových surovín, textílií, papiera, dreva ale aj organických náterov a niektorých plastických hmôt. Poškodzovanie celulózy, kože, vlny, plastov a pod. mikroorganizmami sa označuje ako mikróbná korózia. [17]

2.5.1 Baktéria

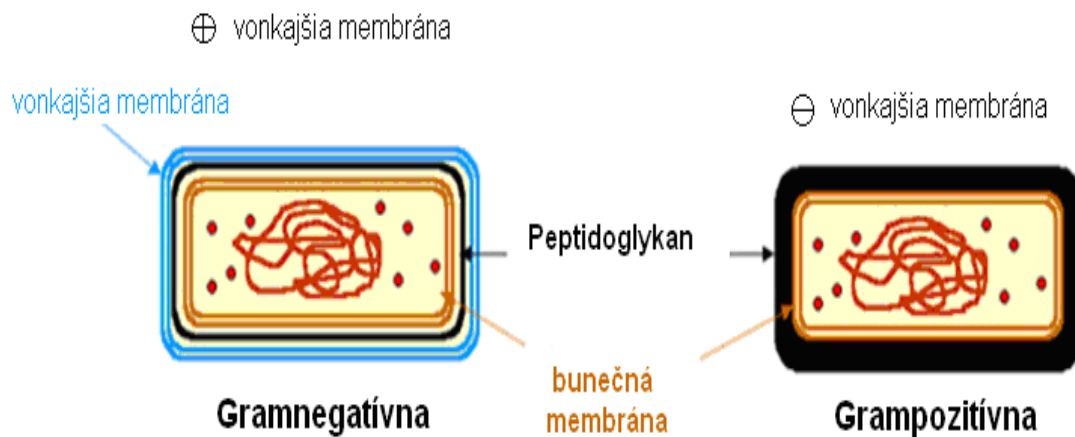
Baktérie sú jednobunečné mikroorganizmy o veľkosti tisícín milimetrov. Je možné ich nájsť v pôde, vode, ovzduší aj v symbióze vo vnútri a na povrchu mnohobunečných organizmov. Jedine kde sa nenachádzajú je v krvi zdravého človeka. Baktérie sa od buniek živočíšneho tela líšia hlavne tým, že genetická informácia viazaná na DNA má funkciu jadra. Toto jadro je oddelené od cytoplazmy jadrovou membránou. Bunky so „správnym“ jadrom sa označujú ako **eukaryotné**, zatiaľ čo bunky baktérií sú **prokaryotné** (obr. 2.6). [18], [19] Prevažná časť baktérií patrí medzi heterotrofné organizmy (ako zdroj uhlíku primajú organické látky), tak aj medzi autotrofné organizmy (ktoré dokážu syntetizovať organické látky z oxidu uhličitého). V prostredí sú vzhľadom ku svojim rozmanitým nárokom na zdroj živín a energie značne rozšírené. Baktérie majú dôležitú úlohu pri kolobehu látok v prírode, ktorý je podmienkou zachovania života. Mnohé sa využívajú v biotechnológiách, farmácii, potravinárstve a pod. [20]



Obr. 2.6 Štruktúra prokaryotickej bunky. [21]

Gramovo farbenie

Delenie na Gram-negatívne a Gram-pozitívne baktérie je odvodené z toho ako reagujú pri špeciálnej technike farbenia ktorú vymyslel a aplikoval dánsky vedec Hans Christian Gram. Rozdelenie podľa farby bunečnej steny je na základe tzv. Gramovho zafarbenia na baktériu. Jeho základom je absorpcia komplexu kryštálovej violeti s Lugolovým roztokom (t.j. „roztokom“ jódu v jodide draselnom resp. pri rozpúšťaní vznikajúcich polyjodidov) do bakteriálnych buniek. Hodnotenie baktérií je založené na vymývaní komplexu organickými rozpúšťadlami (acetonom a ethanolom). Podľa toho sa baktérie delia na gram-pozitívne (G^+), gram-negatívne (G^-). Bunečná stena gram-negatívnej baktérie (G^-) obsahuje tuky a preto dochádza pri odfarbovaní etanolom k vyplaveniu komplexu kryštálovej violeti s jódom z cytoplazmy baktérií. Gram-pozitívne (G^+) baktérie majú pevnú bunečnú stenu a obsahujú bielkovinové zlúčeniny a preto sa komplex kryštálovej violeti a jódu pomocou etanolu z cytoplazmy nevyplaví a baktérie zostávajú tmavo modrofialové (obr.2.7). [22],[23]



Obr. 2.7 Gram-negatívna a gram-pozitívna bunka. [20]

2.5.2 Tvar bakteriálnych buniek a ich kolónií

Gul'ovité baktérie

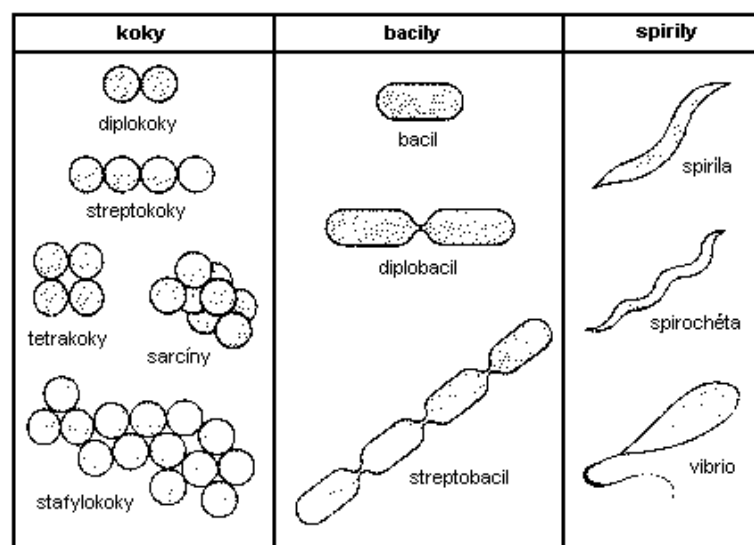
Sú obecné nazývané koky. Pokiaľ vytvárajú kolónie, delíme ich ďalej na diplokoky (kolónie tvorené dvoma bunkami), tetrakoky (štyri bunky v kolónií), streptokoky (retiazkové kolónie), stafylokoky (hroznovité kolónie) a sarciny (balíčkové kolónie).

Paličkovité baktérie

Jeho zástupcovia sa môžu združovať v kolóniách po dvoch (diplobaktérie), reťazoch (streptobaktérie) a "palisádach" (palisádové baktérie).

Zakrivené baktérie

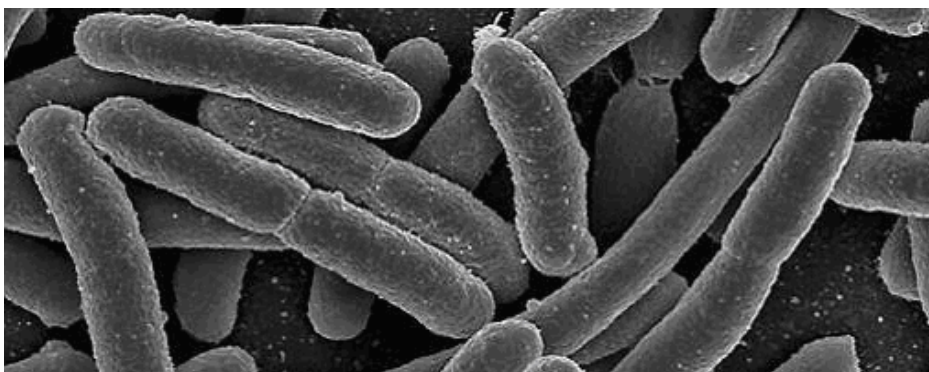
Nevytvárajú kolónie a delia sa na vibria (krátke ľahko zakrivené tyčinky), špirálky (ľahko zvlnené tyčinky), spirochéty (tyčinky skrutkovitého tvaru). Paličkovité baktérie sú schopné vytvárať spóry a to sú bacily (obr.2.8).[19]



Obr. 2.8 Jednotlivé tvary bakteriálnych buniek. [21]

2.5.3 *Escherichia coli*

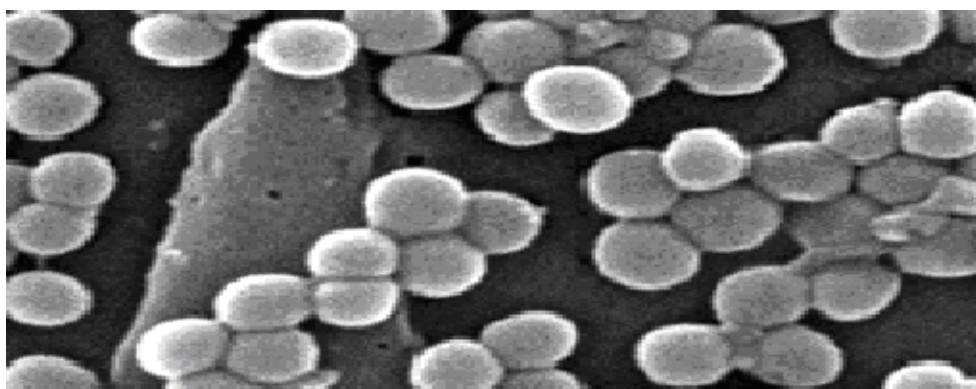
E. coli je gram-negatívna paličkovitá baktéria, ktorá žije v hrubom čreve teplokrvných živočíchoch (obr.2.9). Je jedným z najdôležitejších zástupcov črevnej mikroflóry a jej prítomnosť je nevyhnutná pre správny priebeh tráviacich procesov v čreve. Väčšina kmeňov *E. coli* je za bežných podmienok nepatogénna. V prípadoch keď dôjde k oslabeniu organizmu, chorôb a pod. sa však chovajú ako patogénne a môžu spôsobovať akútne a chronické zápalové stavy ako napr. zápal močových ciest, hnisavé procesy, infekcie.[23] *E. coli* je používaná ako dôležitý modelový organizmus v genetike a mikrobiológii, ktorý je významný pre obecné modelové štúdium baktérií. Významná je ako nástroj používaný pre svoju relatívnu jednoduchosť v biotechnológiách napr. pre konzervovanie požadovaných úsekov DNA. *Escherichia coli* je využívaná tiež ako pomocná zložka výroby HM inzulínu (humánneho inzulínu). HM inzulín je z hľadiska usporiadania aminokyselín totožný s inzulínom produkovaným ľudským pankreasom (slinivkou brušnou). [24]



Obr. 2.9 E.coli pod elektrónovým mikroskopom [25]

2.5.4 Staphylococcus aureus

Nazývaný aj zlatý stafylokok je gram-pozitívna guľovitá baktéria , ktorá spadá do rodu stafylokokov a je súčasťou normálnej flóry kože a nosa (obr. 2.10). Je jedným z najčastejších pôvodcov hnisavých infekcií kože, spôsobuje infekciu kostí. Tvorí radu enzýmov a toxínov, ktoré umožňujú dobré prenikanie do tkaniva a tiež entroxin. Entroxin je odolný k tráviacim šťavám v žalúdku a preto môže pôsobiť v čreve. Potrava, ktorá nebola tepelne spracovaná a bola kontaminovaná entroxinom má za následok prudké zvracanie. Ochorenie, ktoré spôsobuje táto baktéria je otrava infikovaným jedlom. Zlatý stafylokok môže byť prítomný aj v potravinách (napr. salámy, bravčové mäso, v pečive, v zemiakovom šaláte aj v zmrzline).[26]



Obr. 2.10 St.aureus pod elektrónovým mikroskopom [27]

2.5.5 Patogenita

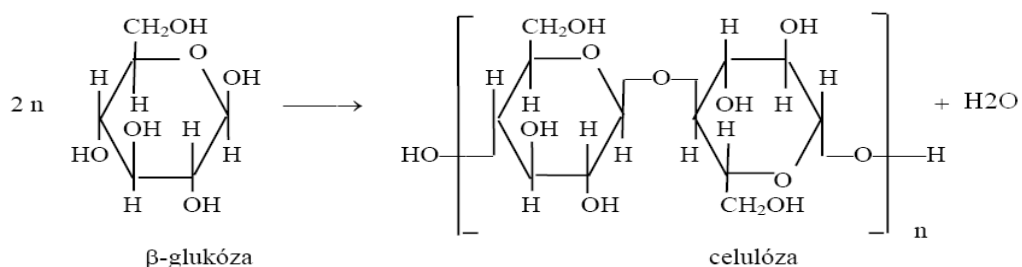
Okrem nezastupiteľného pozitívneho významu baktérií žijúcich napr. v pôde alebo v črevách existujú tzv. patogénne druhy. Patogenita je schopnosť mikroorganizmov vyvolávať rôzne typy ochorení. Patogénne sú mikroorganizmy, ktoré ľudského hostiteľa poškodzujú buď priamo, alebo produkciou toxických látok. Potenciálne patogénne sú mikroorganizmy, ktoré vo svojom normálnom prostredí nepôsobí poškodenie buniek, iba v prípade zanesenia na iné miesto alebo v prípade zníženia imunity hostiteľa môžu vyvolať infekciu. Odolnosť proti ochoreniam, ktoré baktérie spôsobujú sa získava vakcináciou. Choroby sa liečia sulfonamidy a antibiotikami. [22]

2.6 Použité textilné substráty

2.6.1 Bavlna (CO)

Bavlna patrí medzi najdôležitejšie vlákno prírodného pôvodu. Jedná sa o jednobunkové vlákna zo semien bavlníku. Povrch vlákna je potiahnutý kutikulou, jemnou a pevnou pokožkou, ktorá obsahuje lecitín, bielkoviny, vosky a pektíny. Druhá stena je tvorená sústavou prstencov lamel a zaberá až 95% objemu vlákna. Tretia stena je z väčšej časti tvorená necelulózovými látkami. Po celej dĺžke vlákna je lumen (dutina vyplnená vzduchom) a úbytky protoplazmy. [28]

Jej hlavným stavebným prvkom je celulóza, ktorej základnou stavebnou jednotkou je β -glukóza (β - glukopyranóza), spojená do polyméru 1,4 glykosidickými väzbami. Naviazaním niekoľko tisíc základných jednotiek β - glukózy vzniká makromolekula celulózy vid' (obr. 2.11). [29]



Obr. 2.11 Základná štruktúrna jednotka celulóзовých vlákien. [29]

2.6.2 Zloženie bavlny

Bielkoviny (proteíny) sú tvorené jednoduchými nízko molekulárnymi peptidami, t.j. amidy aminokyselín, ktoré sú spojené jednoduchou peptidickou väzbou —CO—NH—.

Pektíny sú látky, ich základom je pektínová kyselina (kys. poly-D-galakturonová s α -1,4 glykosidickými väzbami)

Tuky a vosky sú tvorené vyššími masnými kyselinami a alkoholmi, z časti ich estery.

Hygroskopická vlhkosť - bavlna ju priama z okolitej vlhkosti prostredia

Popeloviny - minerálne látky, ktoré sú obsiahnuté vo forme solí K (uhličitaný, fosforečnaný), Ca a Mg (fosforečnaný).

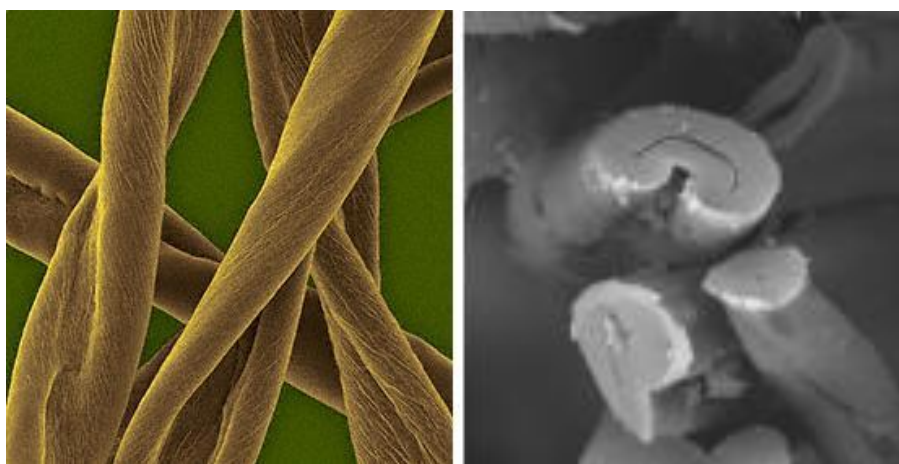
Prírodné farbiva sú prítomné vo forme nerozpustných pigmentov. [28], [29]

2.6.3 Vlastnosti bavlny

Prítomnosť alkoholických skupín —OH, ktoré významne ovplyvňujú fyzikálne, fyzikálno-chemické a chemické vlastnosti celulózy. Bavlna je pórovitá (30 – 35%), to súvisí s jej výbornými sorpčnými a zmáčacími vlastnosťami (navlhavosť 7 – 9%). Vďaka vysokej prítomnosti —OH skupín má širokú paletu použiteľných farieb. Môžeme ju farbiť kypovými, reaktívnymi, sírnymi, substantívnymi farbivami indigosolmi a naftolmi. Dlhším pôsobením priameho slnečného žiarenia bavlna žltne a postupne stráca svoju pevnosť. Pri teplote vyššej ako 200 °C bavlna (obr.2.12) hneďne a pri vyšších teplotách zuhoľnatie. Teplota vzplanutia je 400 °C. Ľahko horí a zanecháva svetlosivý popol.

Pôsobením kyselín vzniká hydrocelulóza. Nastáva prerušenie reťazcov v glykosidických väzbách medzi glukózovými jednotkami, čo má za následok pokles pevnosti. Pôsobením alkálií dochádza k fyzikálno-chemickým zmenám. Najskôr nastáva prerušenie vodíkových mostíkov a vlákno napúča. Pri vyšších koncentráciách alkálií sa bavlna čiastočne rozpúšťa.

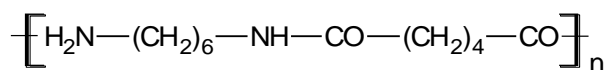
Pôsobením oxidačných činidiel vznikajú karboxylové skupiny $-\text{COOH}$, ktoré podliehajú oxidácii a vznikajú ketónické skupiny $-\text{C}=\text{O}$, čo vedie k rozštípeniu cyklu. Vzniknutý produkt sa nazýva oxixelulóza. [28] [29]



Obr. 2.12 Bavlna pod elektrónovým mikroskopom v pozdĺžnom smere a priečnom reze[30],[31]

2.7 Polyamid (PA)

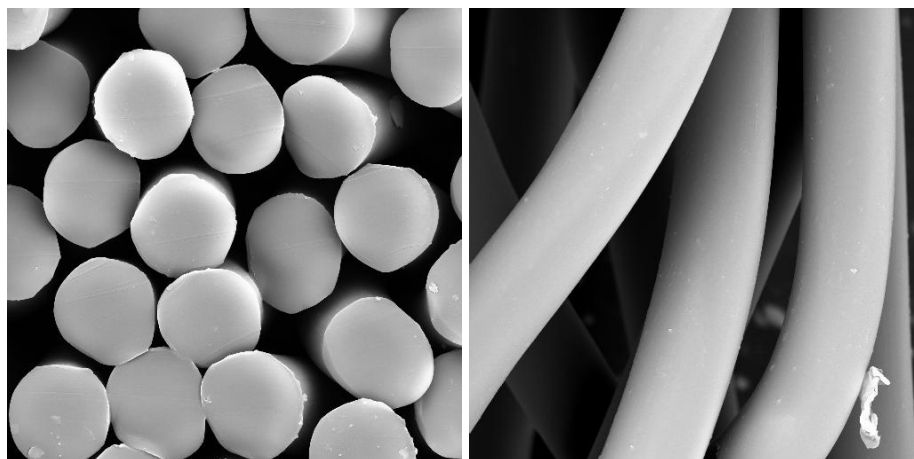
Polyamidy sú syntetické vlákna z lineárnych makromolekúl, v ich reťazcoch sa opakujú funkčné amidové skupiny $-\text{CO}-\text{NH}-$ (obr. 2.14).[32] PA 6.6 je aj známy pod obchodným názvom NYLON, je to produkt polykondenzácie kyseliny adipovej a hexamethyldiaminu. Vlákna sa zvlákňujú z taveniny. Vstupným produktom pre oba druhy je ropa, z ktorej vznikajú chemickým procesom základné suroviny u typu 66 (obr.2.13), tzv. AH soľ. [32]



Obr. 2.13 Základná štruktúrna jednotka polyamidu 6.6

Reťazec polyamidov obsahuje vysoké percento pevných väzieb C-C, kde polárne skupiny –CONH– umožňujú vznik vodíkových mostíkov medzi susednými úsekmi reťazcov a veľkou medzimolekulovou súdržnosťou.

Správne označenie je polyamid x.y, kde x a y sú čísla udávajúce počet uhlíkov v základnom reťazci. Bodkou sa oddeľujú uhlíky dvoch základných monomérov napr. polyamid 6.6 apod. [33]



Obr. 2.14 PA pod elektrónovým mikroskopom v priečnom reze a pozdĺžnom smere [31]

2.7.1 Vlastnosti PA

Polyamidová vlákna sú zo všetkých syntetických vlákien najcitlivejšie voči chemikáliám. Sú málo odolné voči kyselinám, skupina –CO–NH– sa ľahko kyselinami narušuje. Keďže bežne sa vyskytujú dva typy PA 6 a PA6.6 tie sa však líšia svojou chemickou odolnosťou. PA 6.6 má vyššiu kryštalinitu, vyššiu teplotu zosklovatenia (T_g) aj topenia, týmto je daná jeho väčšia chemická odolnosť. PA6.6 sa na rozdiel od PA6 nerozpúšťa v DMF a lepšie odoláva pôsobením kyselín a oxidovadiel. [28]

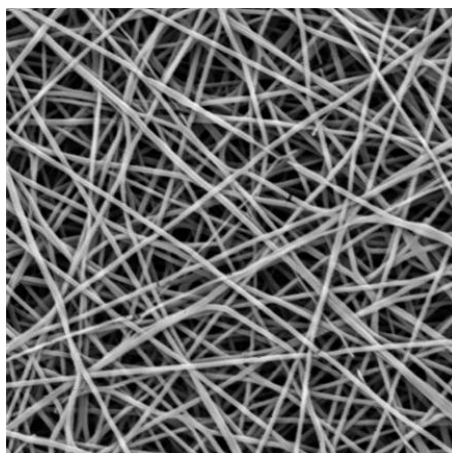
Zriedené kyseliny polyamidové vlákna poškodzujú. S rastucou dochádza k rozpúšťaniu. Voči alkáliám sú polyamidy dosť odolné. Až pokým sa nezvýši teplota po dlhšej dobe dochádza k poškodzovaniu vlákien. Oxidačné prostriedky polyamid silno napadajú za teploty vyššej než 50°C. Výrazne škodia aj zriedené roztoky peroxidu vodíku a napr. pracie prášky s bielidlami. [28] [33]

Z organických chemikálií nepoškodzujú polyamidy aldehydy, alkoholy, étery, estery, uhľovodíky, mydlá, zmáčadla, tuky a oleje [33].

Navlhavosť je u polyamidových vlákien pomerne malá. Schopnosť priímať vlhkosť je tým väčšia, čím väčší je počet amidových skupín vo vlákne a čím menej ich je viazaných vodíkovými mostíkmi v kryštalickej časti vlákna. PA vlákna ľahko degradujú aj svetlom a atmosférickými vplyvmi. Pôsobením svetla dochádza k žltnutiu PA a rýchlo sa znižuje pevnosť a ťažnosť. Na tomto procese sa podieľa aj kyslík, ktorý tento proces urýchľuje. Za zvýšených teplôt má polyamidové vlákno menšiu pevnosť. Polyamidové vlákna sa najprv tavia, potom sa vznietia a tepelným rozkladom vznikajú splodiny. Skladovanie vo vlhkom prostredí PA škodí. Klesá tým pevnosť, ťažnosť a polymeračný stupeň. [33]

2.7.2 Nanovlákná

Nanovlákná sú vlákna submikronových rozmerov, ich priemer je 50-500nm (obr.2.15). Často sa jedná o rozmer hrúbky niekoľkých atómov. Pre prípravu vlákien sa používajú rôzne metódy (dlženie, podložková syntéza, fázová separácia, samo-organizované alebo elektrostatické zvlákňovanie). Pod optickým mikroskopom nie sú nanovlákná vidieť je to tým že je ich priemer menší ako vlnová dĺžka svetla. Tieto malé vlákna sa dajú vidieť a fotografovať iba elektrónovým mikroskopom. Sú označované za materiály tretieho tisícročia, ktoré majú priniesť revolúciu v medicíne, elektronike, automobilovom priemysle, hygieny, energie, informačnej technológii, nanokompozitov a ochranných odevov, filtrácie, ochrane životného prostredia, kozmetiky.[34]



Obr. 2.15 Nanovlákná [31]

2.7.3 Výroba nanovláken

V roku 2003 Technická univerzita v Liberci zažiadala o pridelenie patentu pre technológiu priemyslovej výroby nanovláknenného materiálu. Táto revolučná technológia bola nazvaná Nanospider TM. Princíp technológie je modifikovaný spôsob príprav nanovláken a nanovláknenných vrstiev metódou elektrostatického zvlákňovania roztokov polymérov, kde sa na tvorbu vlákien používajú rotujúce valce čiastočne ponorené v roztoku polyméru. Používaný polymér je najdôležitejší parameter, ktorý určuje výsledne vlastnosti nanovláknenných tkanín. Pracuje sa na vývoji nanovláken z polyméru oboch základov, t.j. vodného aj nevodného, a dokonca z biologicky rozložiteľných polymérov, ktoré budú využívané v oblasti medicíny. [34]

3.EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Formulácia experimentu

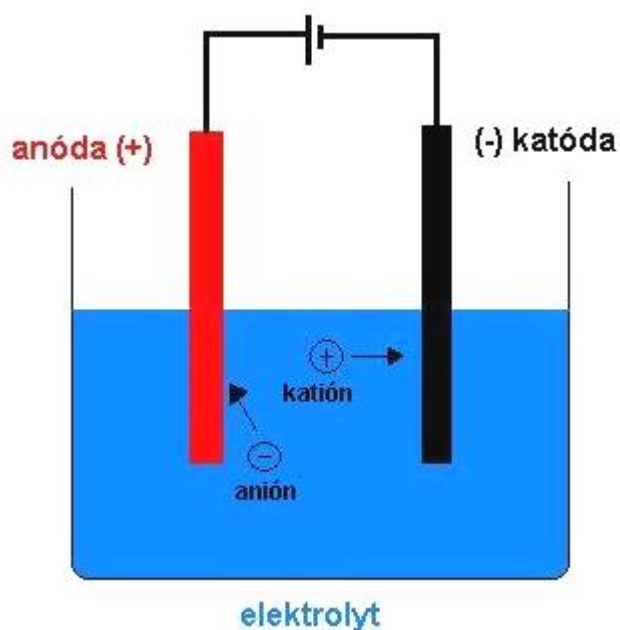
Cieľom tejto práce je príprava nanočastíc striebra elektrochemickou metódou. Vzniknuté nanočastice boli charakterizované na laserovom analyzátore veľkosti častíc. Meranie absorpcie roztokov nanočastíc v rôznych vlnových dĺžkach v závislosti na čase. Taktiež boli nanočastice aplikované z vodného prostredia na textíliu, porovnané bolo chovanie jednotlivých typov vlákien, a taktiež bol sledovaný vplyv predúpravy plazmatom. Na týchto, štandardným postupom pripravených, vzorkách bola testovaná zmena farebnosti. Ďalej bola na vzorkách prevedená antimikrobiálna úprava baktériou *E. coli* a *Stafylococcus aureus*. Vzorky boli snímane rastrovacím elektrónovým mikroskopom (REM).

3.2 Výroba nanočastíc striebra elektrochemicky

Najčastejším spôsobom tvorby koloidného striebra je metóda elektrolýzy nízkym napätím. Pre reakciu bolo použité elektrické napätie veľkosti 30V. K tomu bol použitý zdroj jednosmerného napätia. Zdroj jednosmerného napätia (Hadex (DC Power supply 6855) bol napojený na dve elektródy z rýdzeho striebra. Elektródy boli zhotovené zo strieborného drôtu (Ag min.99,9%) o priemere 2mm (vyhovuje predpísaným požiadavkám: ČSN 42 3830) a dĺžke 100mm. Pričom elektródy boli v destilovanej vode ponorené 45mm. Elektródy boli upevnené paralelne v 20mm vzdialenosti od seba. Objem destilovanej vody bol vždy 90 ml a dĺžka reakcie bola v rozmedzí od 5min do 90min vid' tab.3.1.

Tab. 3.1 Roztoky vyrobené elektrochemicky pri konštantnom objeme a napätí.

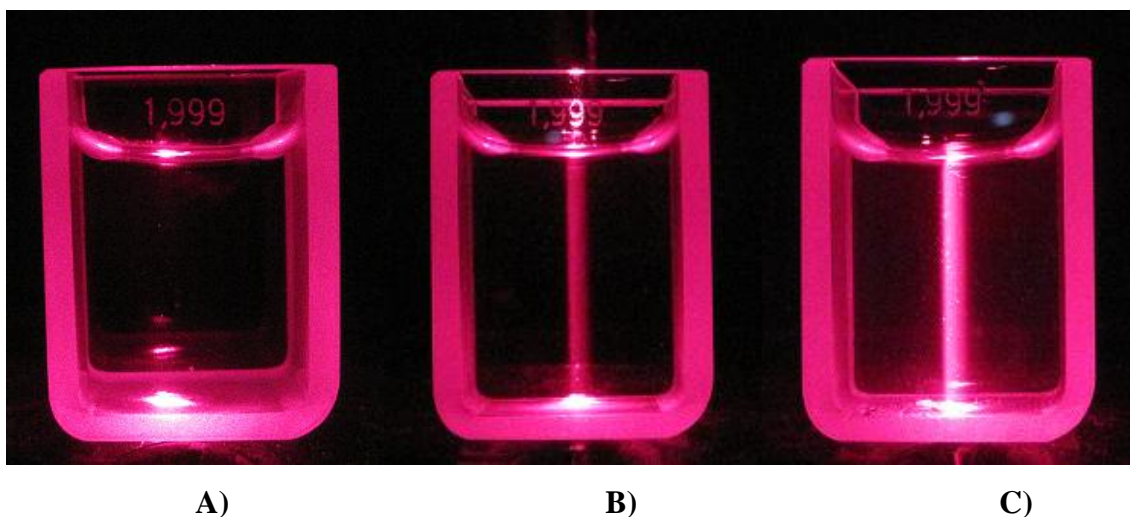
Vzorka číslo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dĺžka elektrolýzy [min]	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90



Obr. 3.1 Schéma výroby nanočastíc striebra elektrochemicky.

Pri elektródových dejoch (obr.3.1) môžu vznikať ióny a nanočastice kovového striebra. Striebro v iónovej podobe sa dá chápať ako súčasť rozpustných zlúčenín striebra. S ohľadom na chemické zloženie roztoku môžeme predpokladať vznik najmä oxidov a hydroxidov striebra. Ostatné zlúčeniny vznikajú v zanedbateľnom množstve. Pridaním chloridu sodného sa rozpustené ióny zrazia v podobe minimálne rozpustného chloridu strieborného – vznikajú nerozpustné častice.

Cieľom pokusu bolo poukázať na prítomnosť koloidných nanočastíc striebra a sýtosť roztoku laserovým svetlom. Do kyvety bolo naliate rovnaké množstvo čistej destilovanej vody (obr.3.2 A) následne potom destilovaná voda s nanočasticami striebra (po elektrolýze 20min-obr.3.2 B) a destilovaná voda s nanočasticami striebra a pridaním chloridu sodného (obr.3.2 C). Všetky tieto vzorky boli presvietené laserom (laser II. triedy, $p \leq 1 \text{ mW}$, $\lambda = 650 \text{ nm}$) a odfotené.



Obr. 3.2 A) čistá destilovaná voda presvietená laserom B) destilovaná voda so striebrom(po elektrolýze) presvietená laserom C) Po elektrolýze bol pridaný do roztoku NaCl a bol presvietený laserom.

Pri elektrolýze vznikajú častice striebra v roztoku schopné rozptýliť svetlo. Po pridaní NaCl je rozptyl svetla intenzívnejší. V kvapaline je viac nerozpustných častíc. Z toho vyplýva, že časť striebra bola v roztoku prítomná vo forme iónov.

3.3 Metódy a prístroje použité pri zisťovaní vybraných vlastností

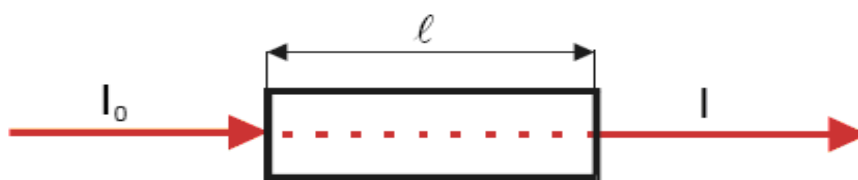
3.3.1 Spektrofotometria

Je analytická metóda, ktorá využíva molekulovú absorpčnú spektrometriu vo viditeľnej a v ultrafialovej oblasti elektromagnetického spektra. Slúži k meraniu množstva svetla v jednotlivých častiach spektra, k meraniu množstva svetla prepusteného, odrazeného alebo pohlteneho v závislosti na vlnovej dĺžke. [36] Princíp spektrofotometru je že po ožiarení voľných atómov daného prvku bielym svetlom, po rozložení žiarenia v spojitom spektre sa nachádza jedna absorpčná spektrálna čiara, ktorá zodpovedá preskoku valenčných elektrónov na najbližšiu vyššiu energetickú hladinu. Ak sú viazané tieto atómy v rovnakých molekulách miesto jednej spektrálnej čiary vzniká celý rad blízkych spektrálnych čiar, ktoré vyvolávajú **molekulový absorpčný pás**. Je to dôsledok javu, že molekuly aj za rovnakej teploty majú určitú distribúciu energie

a molekuly sa nachádzajú v stave s rôznou vibračnou a rotačnou energiou. Molekuly môžu mať rozdielny energetický stav aj pred aj po preskoku elektrónu. Všetky zmeny vibračnej a rotačnej energie sa pripočítajú k energii preskoku elektrónov a vzniká celá sústava spektrálnych čiar, ktorých vlnová dĺžka sa líši len v malej miere a v spektre sa to prejavuje ako molekulový pás. [37]

3.3.1.1 Popis základných spektrofotometrických veličín

Meranie prepusteného alebo pohlteneho žiarenia sa najčastejšie vyjadruje parametrami ako je priepustnosť (transmitancia) **T** a absorbancia **A** (obr.3.3). [37]



Obr. 3.3 Prechod žiarenia kyvetou [37]

Pre priepustnosť platí (12)

$$T = I / I_0 \quad (12)$$

T transmitancia- priepustnosť

I intenzita absorpčného žiarenia

I_0 intenzita pôvodného žiarenia

Pre absorbanciu platí (13):

$$A = -\log T = -\log(I / I_0) \quad (13)$$

A absorbancia

T transmitancia- priepustnosť (12)

Závislosť priepustnosti (transmitancie) T na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia λ sa nazýva krivka priepustnosti a charakterizuje dané molekuly. Maximum absorpcie (minimálna priepustnosť) zodpovedá vlnovej dĺžke, pri ktorej sa dá vykonať kvantitatívna analýza.

Pre kvantitatívnu analýzu platí Lambert- Beerov vzťah (14):

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (14)$$

A absorbanca

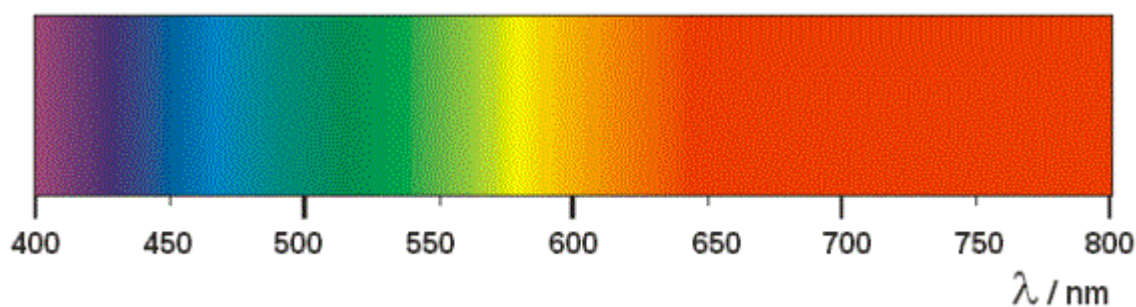
ε mólový absorpčný koeficient (špecifický koeficient pre každý druh molekúl)

l dĺžka absorbujúcej vrstvy

c koncentracii molekúl c

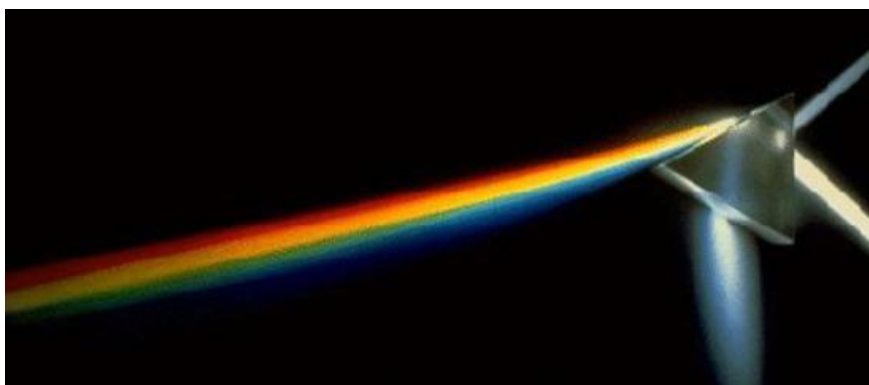
Závislosť intenzity absorpcie na vlnovej dĺžke (energii) použitého svetla sa nazýva spektrum. Pre stanovenie sa používa svetlo tej vlnovej dĺžky, pri ktorej je absorpcia najvyššia (λ_{MAX}). [37]

Elektromagnetické žiarenie v rozmedzí vlnových dĺžok 700 nm až 400 nm. Toto žiarenie sme schopný zrakom vnímať ako viditeľné „biele“ svetlo . Keď prechádza svetelný prúd špeciálnym optickým hranolom je lom svetla výrazný. Dôjde k rozkladu svetla na takzvané spektrum, zložené z hlavného pásu farebných svetiel: červené, oranžové, žlté, zelené, modré a fialové (obr. 3.4). [38]



Obr. 3.4 Spektrum viditeľného žiarenia. [38]

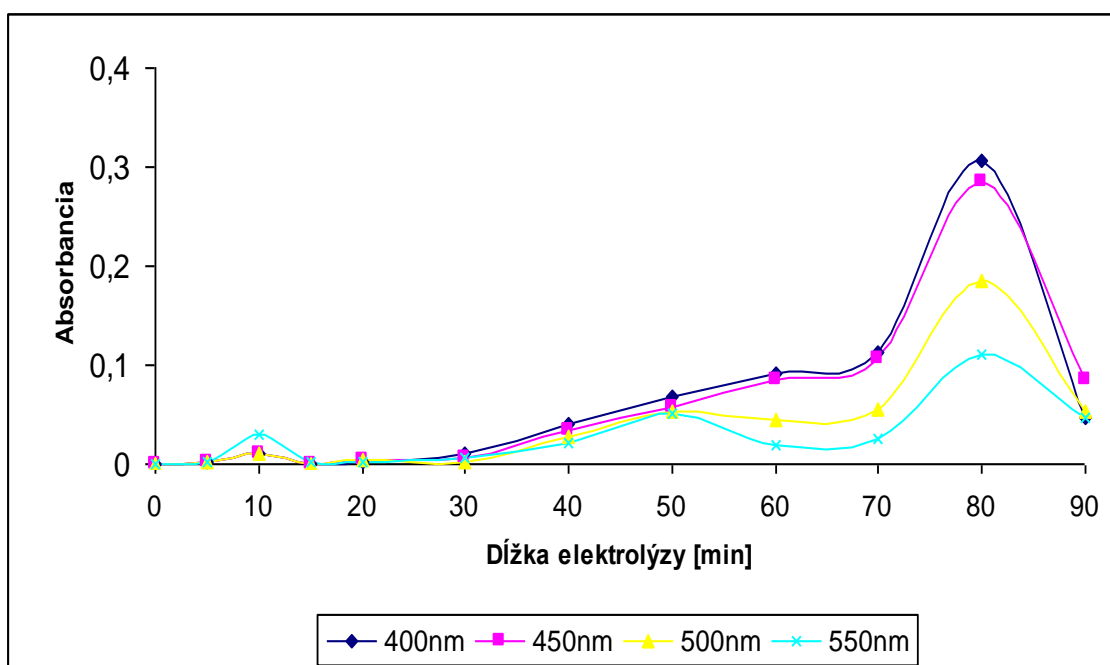
Najviac sa lámu najmenšie vlnové dĺžky v rozmedzí asi 380 až 430nm, ktoré vyvolávajú vnem fialovej farby, vlnové dĺžky 430 až 490nm vnímame ako modré svetlo, 490 až 550nm ako svetlo zelené, 550 až 585nm ako svetlo žlté, 585 až 610nm ako svetlo oranžové a najväčšiu vlnovú dĺžku má svetelné žiarenie 610 až 700nm ktoré vnímame ako svetlo červené, ktoré sa láme najmenej. Odtiaľ vyplývajú názvy žiarení na oboch koncoch viditeľného žiarenia spektra(fialová je ultrafialové a pred červenou je infračervené žiarenie). Spektrum je spojité.[38]



Obr. 3.5 Rozklad svetla pomocou hranolu. [38]

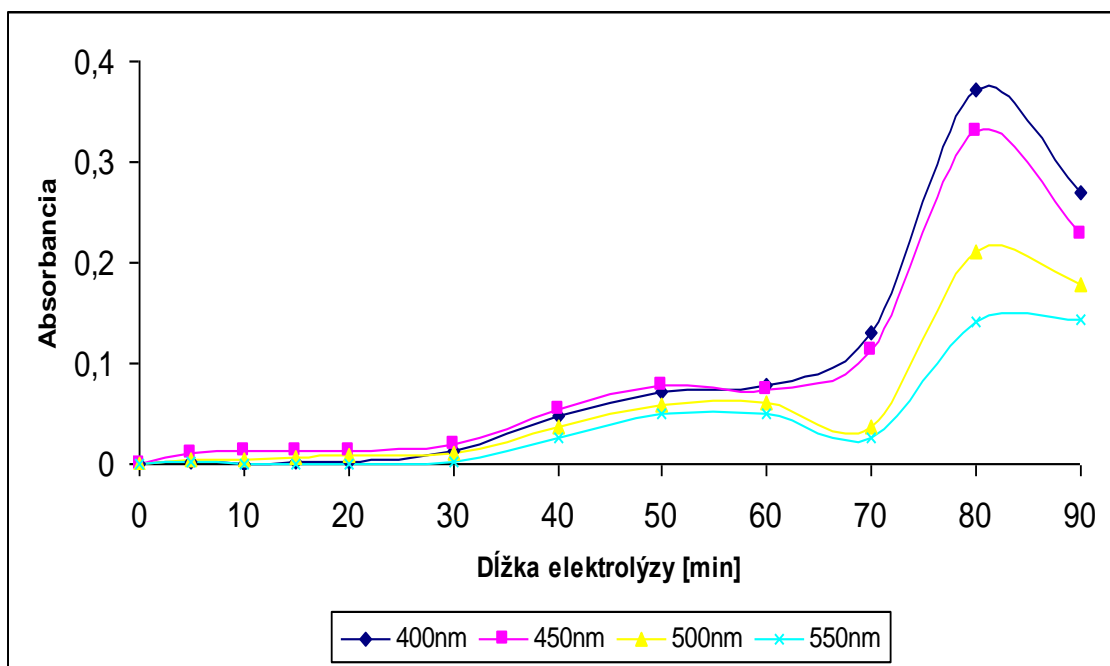
3.3.1.3 Meranie spektrálnej charakteristiky

Cieľom bolo zistiť stabilitu roztoku a zmenu odtieňu roztoku po určitej dobe. Všetky vzorky vid' kapitola 3.2 (tab. 3.1) boli premerané na spektrofotometri (Spekol 11, Carl Zeiss, Jena). Roztoky boli premeriavané od pripravenia roztokov až uplynutí času 5,10 a 20 týždňov v rôznych vlnových dĺžkach (400,450,500,550 nm).



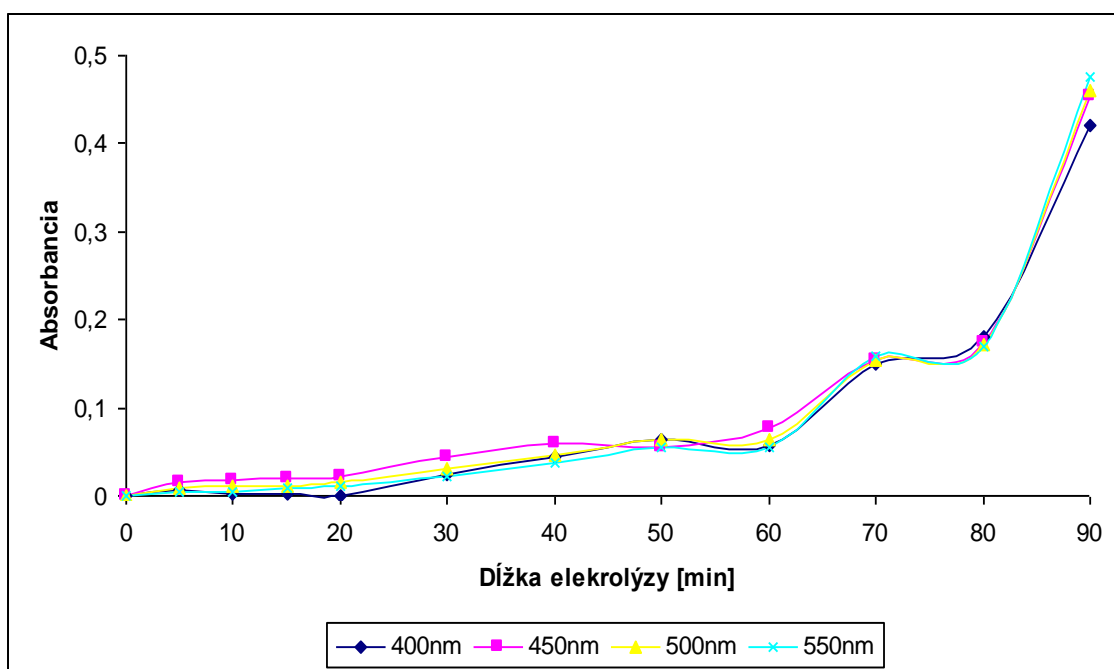
Graf č. 3.1 Absorbancia v závislosti na dĺžke elektrolýzy hneď po výrobe roztokov

Hneď po výrobe roztokov boli premerané na spektrofotometri. Absorbancia (graf č.3.1) sa pri nižších dĺžkach elektrolýzy nemenila. Maximálna hodnota absorbancie bola 0,306 pri vlnovej dĺžke 400 nm dosiahla ju vzorka č.10 (s dĺžkou elektrolýzy 80 min.).



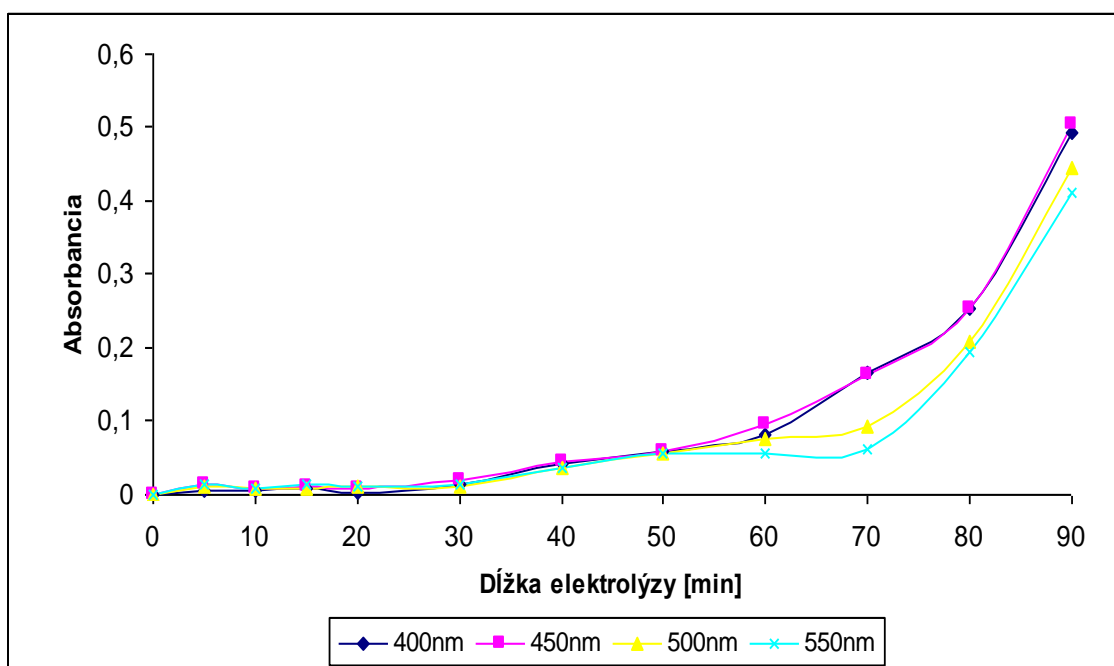
Graf č. 3.2 Absorbancia v závislosti na dĺžke elektrolýzy merané 5 týždňoch

Po odležaní roztoku 5 týždňov (graf č.3.2) sa spektrálna charakteristika nelišila od roztokov, ktoré boli premerané hneď po výrobe. Maximálna hodnota absorbancie bola 0,371 pri vlnovej dĺžke 400nm. Tieto hodnoty dosahoval roztok s dĺžkou elektrolýzy 80 minút.



Graf č. 3.3 Absorbancia v závislosti na dĺžke elektrolýzy merané po 10 týždňoch.

Po 10 týždňoch odležania roztokov hodnoty absorbancie narástli rovnomerne. Najvyššiu hodnotu absorbancie dosahoval roztok s dĺžkou elektrolýzy 90min. Hodnota bola 0,42 pri vlnovej všetkých vlnových dĺžkach(400,450,500,550 nm), farba roztoku bola zašedlá.



Graf č. 3.4 Absorbancia v závislosti na dĺžke elektrolýzy merané po 20 týždňoch

Po 20 týždňoch (graf č.3.4) bola maximálna hodnota absorbancie (0,505) najvyššie pri dĺžke elektrolyzy 90 min pri zachovaní nižších vlnových dĺžok sa vracia farba roztoku do pôvodnej hnedožltej farby.

3.3.2 Laserový analyzátor

Laserová difrakcia je významnou technikou pre meranie rozmeru častíc. Je to dvojlúčový prístroj kde pri prechode laserového lúča cez kyvetu dochádza vplyvom prítomných častíc k ohybu lúča pod uhlom (difrakcii), ktorý je nepriamo úmerný ich veľkosti. Meranie prebieha väčšinou vo vodnom prostredí.

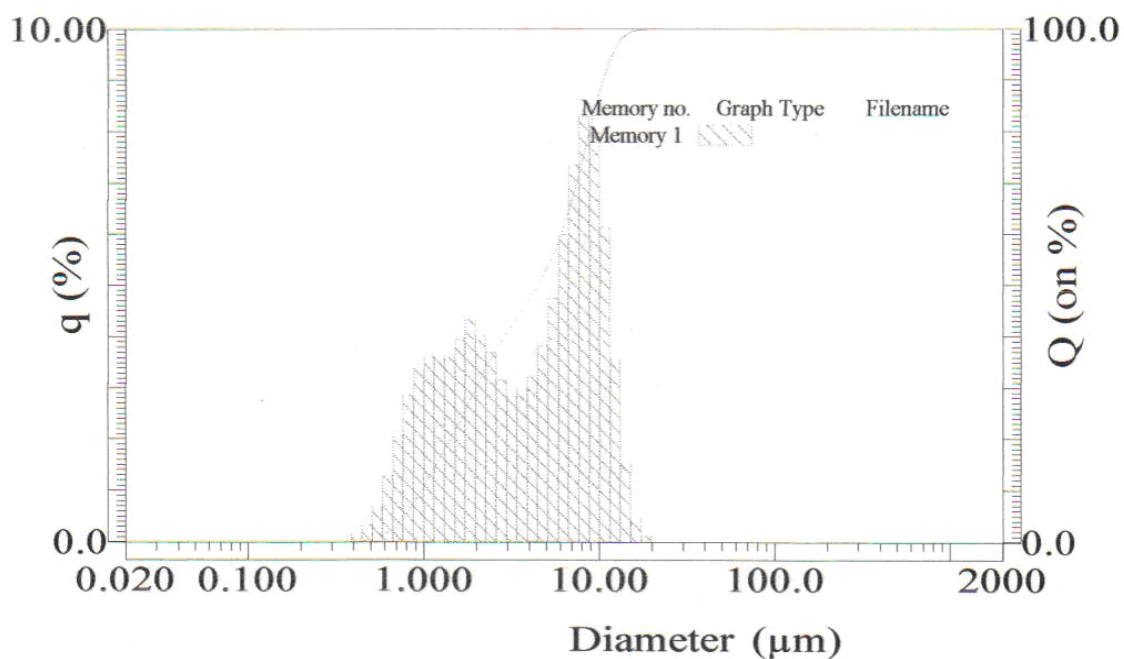
S klesajúcou veľkosťou častice, vzrastá difrakčný ohybový uhol, zatiaľ čo intenzita žiarenia klesá v závislosti na objeme častice. Veľké častice spôsobujú ohyb laserového lúča pod malým uhlom a lúč dopadajúci na detektor má veľkú intenzitu, zatiaľ čo malé častice spôsobujú difrakciu laserového lúča pod veľkým uhlom, ale lúč dopadajúci na detektor má nízku intenzitu. Je potrebná znalosť indexu lomu meraného materiálu a média. Na tomto prístroji sa dá merať distribúcia veľkosti častíc napríklad u pigmentov, pieskov, mliečnych produktov a častíc oxidov kovov. [39]

3.3.2.1 Meranie veľkosti nanočastíc striebra na laserovom analyzátore

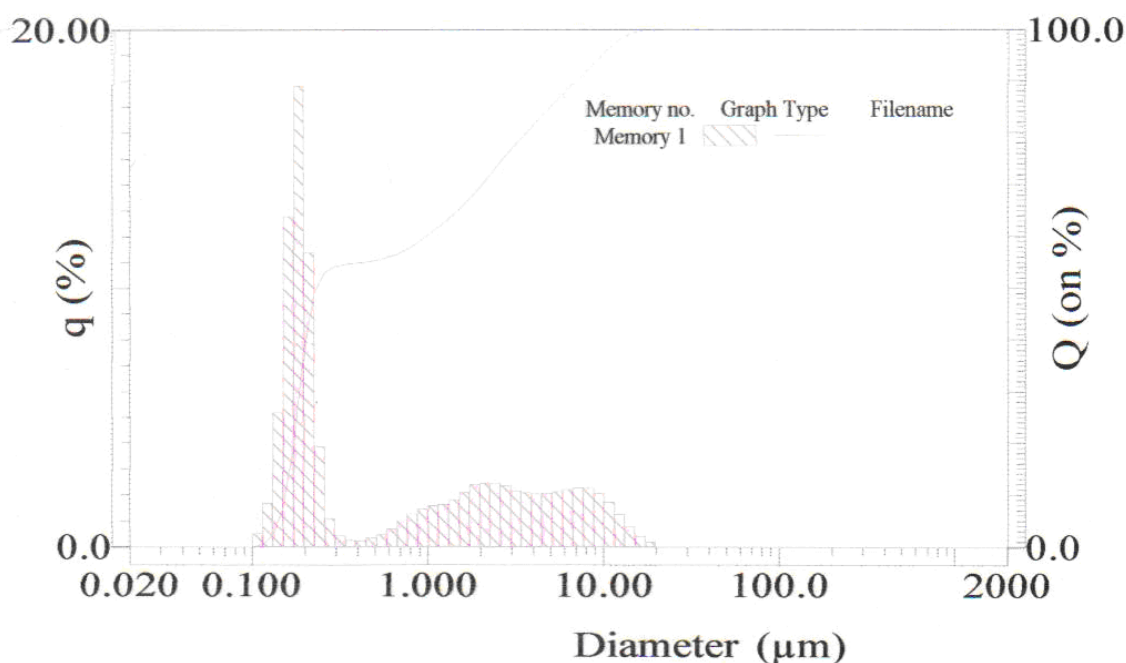
Pri prvom pokuse boli roztoky pripravené elektrochemickou metódou (vzorky č.1-11) vid' kapitola 3.2 (tab.3.1) a následne boli premerané na laserovom analyzátore Horiba LA 920

Rozsah veľkosti častíc na laserovom analyzátore na je 0,02-2000 μm . Nepodarilo sa zmerať veľkosť nanočastíc, čím sa potvrdil predpoklad, že častice majú veľkosť 5 – 15 nm. Po predĺžení reakcie na 180 minút sa nám podarilo analyzovať veľkosť častíc.

Druhý pokus spočíval že striebro bolo vyrobené elektrochemicky ale okrem vody obsahoval aj glycerín. Glycerín je hygroskopická bezfarebná viskózna kvapalina bez zápachu, sladkej chuti. Celkový objem bol 100ml (50ml vody a 50ml glycerínu) a doba pôsobenia jednosmerného prúdu bola 180 minút. Následne po výrobe bol roztok premeraný na laserovom analyzátore.



Graf č. 3.5 Meranie veľkosti častíc na Horibe LA 920. Roztok pripravený elektrochemickou metódou vid' kap. 3.2 s dĺžkou elektrolýzy 180 min .



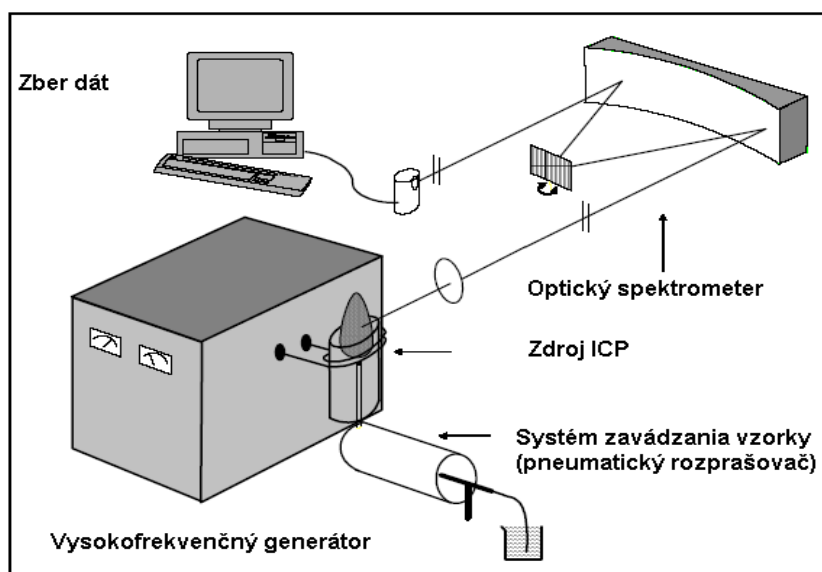
Graf č.3.6 Meranie veľkosti častíc na Horibe LA 920. Roztok pripravený elektrochemickou metódou s dĺžkou elektrolýzy 180 min a pridaním glycerínu do roztoku.

V prvom pokuse bola dĺžka elektrolýzy od 5-90 minút vid' kapitola 3.2 (tab.3.1), laserový analyzátor nebol schopný analyzovať veľkosť nanočastíc, pretože majú veľkosť do 20nm. Vplyv na veľkosť nanočastíc striebra má zvýšená dĺžka elektrolýzy. Zvýšenie dĺžky reakcie bolo na 180 minút, v roztoku (graf č.3.5) bola najviac častíc s veľkosťou 10 μm . Pri druhom pokuse bola zachovaná dĺžka elektrolýzy 180min. a k destilovanej vode bol pridaný glycerín. Roztok (graf č.3.6) obsahoval najviac častíc s veľkosťou 0,17 μm .

3.3.3 Optická emisná spektrometria s indukčne viazaným plazmatom

Emisná spektrálna analýza (obr. 3.6) sa používa na určenie kvalitatívneho a kvantitatívneho zloženia látok. Založená je na skúmaní žiarenia vysielaného atómami a iónmi skúmaného prvku. [40]

Vzorka ktorú chceme analyzovať sa dopraví do plazmy, ktorá je tvorená elektrickým výbojom. Voľné atómy vzorky v plazmate emitujú (vysielajú) charakteristické žiarenie. Polychromatické žiarenie sa rozloží na disperznom zariadení za vzniku spektra, ktoré pozostáva zo spektrálnych čiar. Detektor registruje spektrum, ktoré sa dá vyhodnocovať z hľadiska polohy spektrálnych čiar (kvalitatívne zloženie vzorky), alebo z hľadiska intenzity spektrálnych čiar (kvantitatívne zloženie vzorky). [41]



Obr. 3.6 Schéma optického emisného spektrometra s indukčne viazaným plazmatom

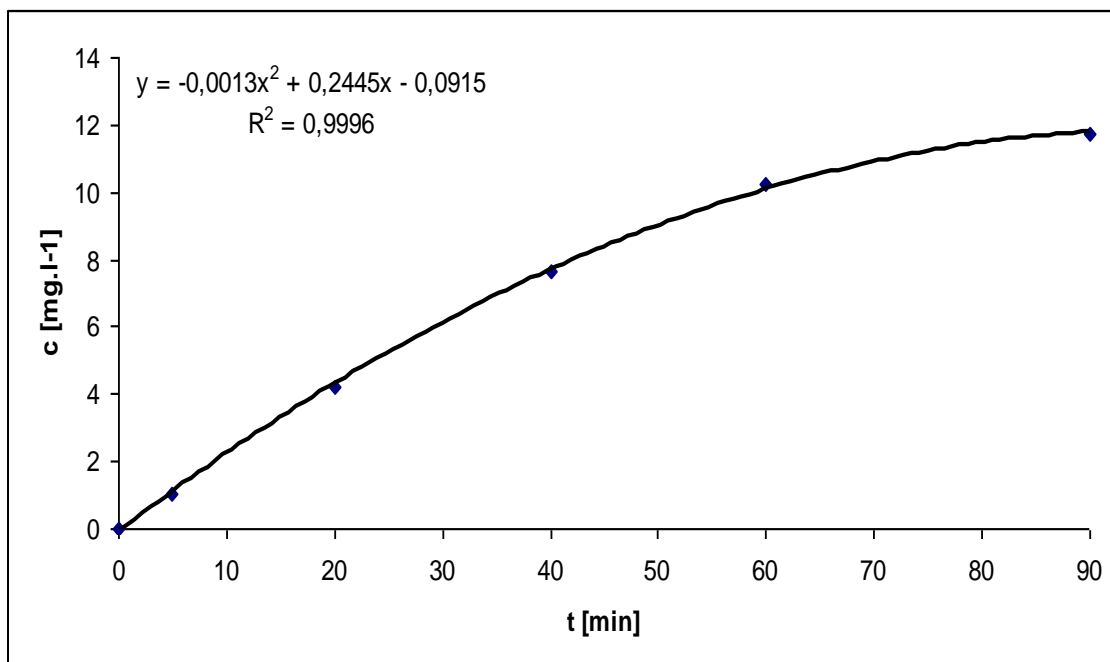
[40]

3.3.3.1 Meranie na emisnom spektrometri

Cieľom pokusu bolo zistiť či má vplyv dĺžka elektrolýzy na koncentrácií striebra v roztoku. Roztoky boli pripravené elektrochemickou metódou vid' kapitola 3.2 a dĺžka trvania elektrolýzy bola vid' tab.3.2. Následne boli roztoky premerané na emisnom spektrometri.

Tab. 3.2 Výsledky z merania na emisnom spektrometri

Vzorka číslo	Dĺžka elektrolýzy	Ag [mg.l ⁻¹]
1	5min	1,059
2	20min	4,215
3	40min	7,621
4	60min	10,23
5	90min	11,74



Graf č. 3.7 Závislosť koncentrácie striebra na dĺžke trvania elektrolýzy.

Koncentrácia striebra narastá nelineárne s dĺžkou elektrolýzy. Pri vyššej dĺžke trvania elektrolýzy by sa koncentrácia striebra v roztoku zmenšovala ale častice Ag by boli

väčšie. Najvyššiu koncentráciu dosiahol roztok s dĺžkou reakcie 90 min. vid' graf 3.7
Dĺžka reakcie nám ovplyvňuje koncentráciu striebra.

3.3.4 Predúprava tkaniny

Cieľom postupu bolo odstránenie preparácií z materiálu (šlichty a úpravnicke prostriedky z predošlého spracovania). Metóda bola aplikovaná na polyamidové (vid' kap.2.7) a bavlnené tkaniny(vid' kap.2.6.1), za účelom získania čistého povrchu.

Bavlnená tkanina:

Polyamid 6.6:

Dostava:

Dostava:

Do = 32 nití na cm^{-1}

Do = 38 nití na cm^{-1}

Dú = 28 nití na cm^{-1}

Dú = 32 nití na cm^{-1}

Plošná hmotnosť: 120 g. m^{-2}

Plošná hmotnosť: 82 g. m^{-2}

Väzba: plátňová

Väzba: plátňová

Pre odstránenie polárnych nečistôt sa materiál najprv vypral vo vodnom kúpeli. Pre odstránenie nepolárnych nečistôt bola urobená extrakcia v Soxletovom prístroji, kde pre odstránenie nečistôt bol ako rozpúšťadlo použitý chloroform.

Materiál bol opláchnutý 3 minúty v studenej vode. Nasledovalo pranie v destilovanej vode po dobu 5 minút pri teplote 40°C). Po vybratí z kúpeľa bol materiál vložený do sušiarne. V Soxletovom prístroji bola prevedená extrakcia v chloroforme (8 cyklov). Nakoniec bol materiál vyžehlený pri 50° C.

3.3.5 Plazma

Plazma je často označovaná ako štvrté skupenstvo, je to ionizovaný plyn v ktorom dochádza k rozpadu atómov na elektróny a kladné ióny.[45]

Plazmu môžeme definovať ako súbor častíc, ktorý obsahuje rovnaké množstvo kladne nabitých iónov, záporne nabitých elektrónov a veľký počet neutrálnych častíc. Táto vlastnosť sa nazýva kvazineutralita. Aby bol ionizovaný plyn považovaný za plazmu musí vykazovať kolektívne chovanie (t.j. kladne a záporne nabité častice sa pohybujú podľa svojho náboja a chovajú sa kolektívne) a kvazineutralitu.[42],[43],[44]

3.3.5.1 Rozdelenie plazmy podľa teploty

1. vysoko teplotná plazma je s teplotou plazmového plynu vyššou ako 10^6 K (vo vesmíre alebo pri jadrovom výbuchu).
2. nízko teplotná plazma s teplotou plynu nižšou ako 10^6 K (prevažne na Zemi);
 - horúca plazma s teplotou plazmového plynu okolo 10^4 K
 - studená plazma s teplotou plazmového plynu okolo 10^2 K [46]

Vlastnosti energeticky nabitých častíc obsiahnutých v plazme sa výrazne menia po kontakte s pevným materiálom. Dochádza k reakcii častíc a vyžiareniu energie, ktorá sa prevedie do povrchu materiálu a aktivuje ho. Tým dosiahneme zlepšenie adhézie k farbivám a lepšiu súdržnosť. Zmenami parametrov plazmy (typ plynu, veľkosť náboja, tlak plynu, doba pôsobenia) môžeme doceliť na textilnom substráte celú radu efektov (čistenie povrchu vlákien, narušenie povrchu pre zlepšenie adhézie, povrchové roubovaní, vytvorenie funkčných skupín, leptanie povrchu, aktiváciu povrchu vlákien pre nadväzujúce chemické reakcie a ďalšie). [47]

Plazmovanie je veľmi známa a široko akceptovateľná technika, ktorá sa využíva v rôznych odvetviach priemyslu na zvýšenie zmáčavosti povrchu a zlepšenie adhézných vlastností polymérov a kompozitných materiálov ako plasty, sklo, keramika, textil, papier, kartón a iné.[48]

3.3.5.2 Postup predúpravy plazmou

Cieľom predúpravy plazmou bolo zvýšenie zmáčavosti a zbavenie nečistôt z povrchu materiálu, ktoré sa tam dostali behom spracovania. Postup predúpravy bol aplikovaný na plazmochemickom reaktore (Model: DCSBD A4-LIN). Je to plazmochemický reaktor DCSBD (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) s lineárnym posunom pri výkone 300W využívajúci striedavé napätie. Je určený k opracovaniu rovinných materiálov (do šírky 20cm) plazmatom za atmosférického tlaku v rôznych pracovných plynach. Plazmované materiály PA, CO a PA nanovlákná. Bavlnený a polyamidový materiál sme nechali prejsť cez reaktor z oboch strán v jednom cykle. PA Nanovlákná (Elmarco 3), bolo natiahnuté na podložnom sklíčku a to sme plazmovali

10s z oboch strán. V nasledujúcich kapitolách budú porovnané vlastnosti plazmovaných a neplazmovaných materiálov.

3.3.6 Aplikácia striebra na materiály

Následne po plazmovaní materiálu bolo na bavlnený, polyamidový a nanovláknový materiál aplikované striebro s roztoku so vzorky č.11 (t.j. dĺžka reakcie 90min). Striebro bolo aplikované aj na neplazmovaný materiál. Do skúmaviek sa odlialo 10ml roztoku(vzorka č.11) a materiál bol zmočený vid'. tab.3.3. Nasledoval dvakrát oplach v destilovanej vode a potom boli vzorky vložené do sušiarne (50°C). Nanovláknó bolo zmočené v Petriho miske po dobu vid'. tab.2 , sušilo sa voľne.

Tab. 3.3 Dĺžka zmočenia materiálu v Ag

Vzorka plazmovaná	Dĺžka zmočenia v roztoku Ag	Vzorka neplazmovaná	Dĺžka zmočenia v roztoku Ag
1A	0 min	9I	0 min
2B	1min	10J	1min
3C	5min	11K	5min
4D	30min	12L	30min
5E	60min	13M	60min
6F	90min	14N	90min
7G	1440min	15O	1440min
8H	43200min	16P	43200min

3.3.7 Hodnotenie farebnosti

Základným vzťahom pre popis remisie je Kubelka-Munkova závislosť, ktorú môžeme získať na základe predstavy. Táto predstava hovorí, že máme homogénny polopriestor (nekonečná vrstva textílie), na ktorý dopadá svetlo. Svetlo sa čiastočne rozptýli a čiastočne pohltí. Rozptýlenie svetla je charakterizované „rozptylovým koeficientom“ **K**.

Absorpčné vlastnosti polopriestoru sú vyjadrené „absorpčným koeficientom“ S . Po výpočte bilancie absorbovaného a remitovaného svetla získame Kubelka-Munkovu závislosť (15). [49], [50]

$$K / S = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{(2 \times R_{\infty})} \quad (15)$$

K absorpčný koeficient

S rozptylový koeficient

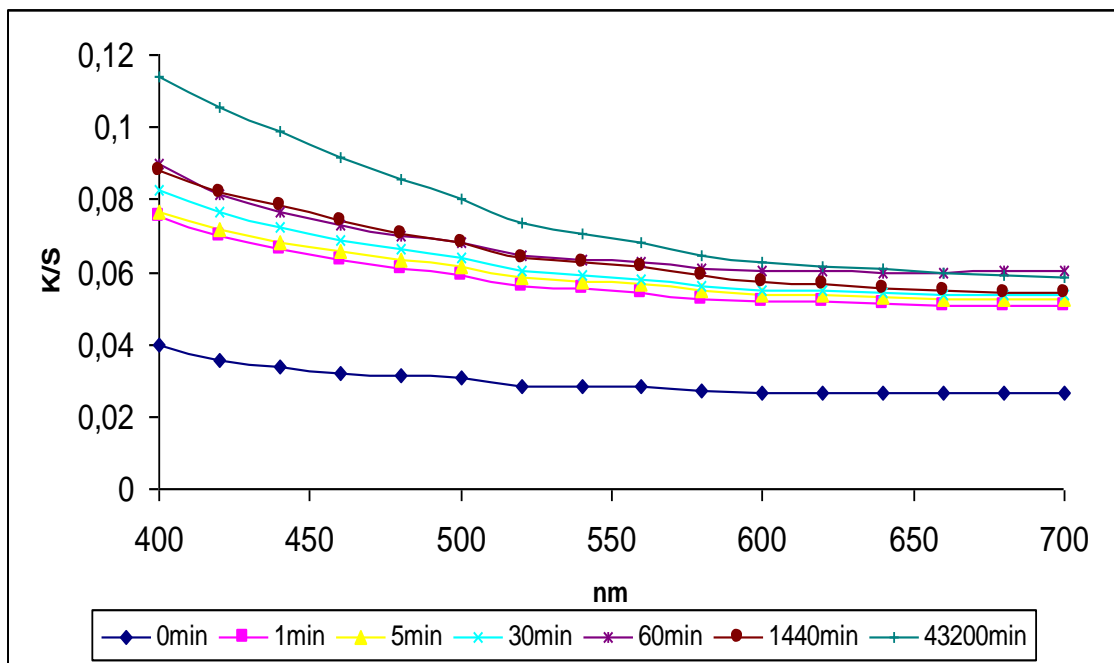
R_{∞} stupeň remisie

[49], [50]

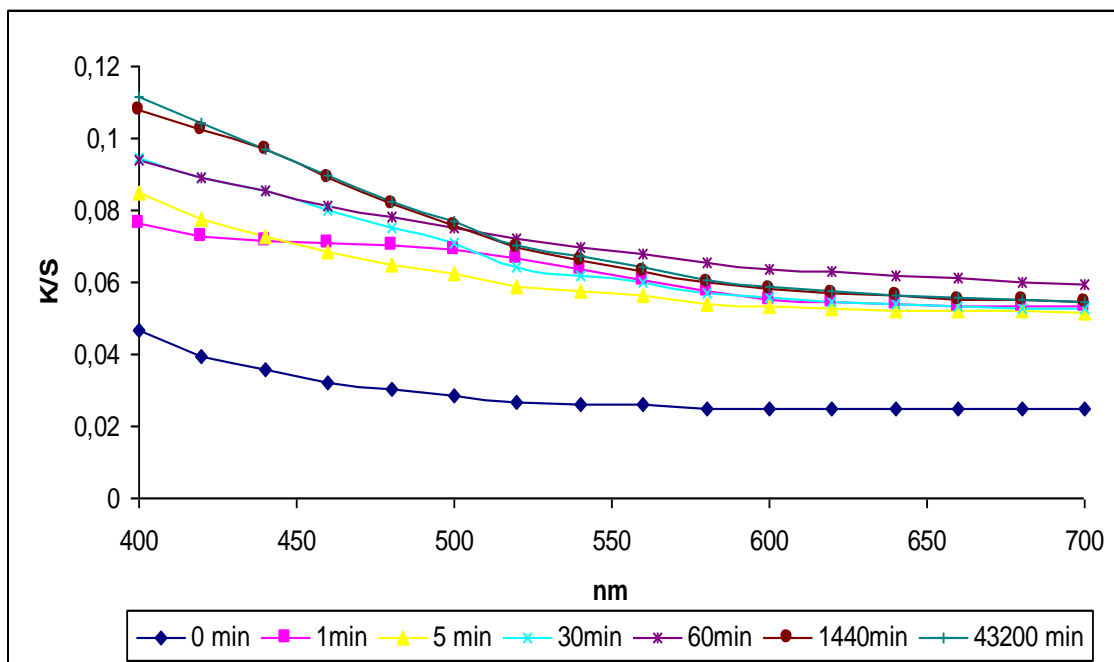
3.3.7.1 Meranie farebnosti materiálov

Účelom merania bolo zistiť zmenu farebnosti u plazmovaného a neplazmovaného bavlneného a poyamidového materiálu. Na materiály bolo aplikované striebro vid' kapitola 3.3.6, ktoré bolo zmočené v roztoku s dĺžkou elektrolýzy 90 min. V tab.3.3 je ukázaná dĺžka zmočenia materiálov. Sledovali sme či má na zmenu farebnosti vplyv plazmovanie a dĺžka zmočenia v roztoku (vzorka č.11). Zmena farebnosti vzoriek bola premeraná na prístroji DATACOLOR 3890. Na začiatku meraní sme prístroj nakalibrovali pomocou štandardov. K lepšiemu vyhodnoteniu farebnosti boli vzorky premerané na troch rôznych miestach, výsledné hodnoty boli spriemerované a pomocou Kubela-Munkovej funkcie prevedené na K/S hodnoty. Remisie boli merané v rozsahu vlnových dĺžok (400-700nm).

3.3.7.2 Bavlna



Graf č. 3.8 Závislosť K/S hodnôt na vlnovej dĺžke po aplikácii Ag na plazmovanej bavlně.

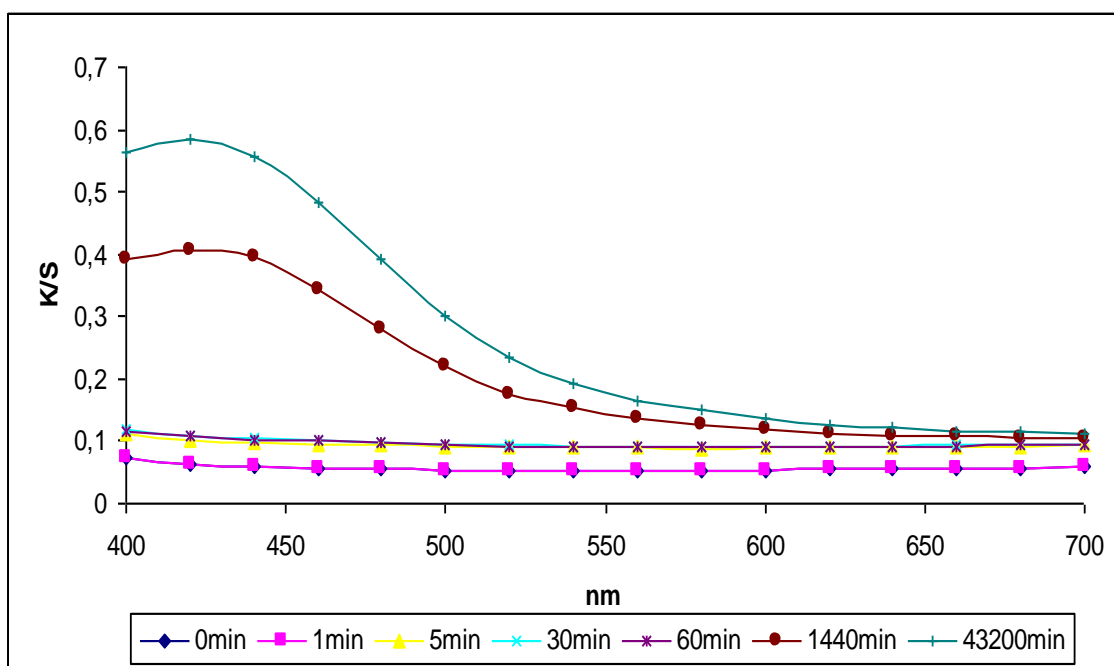


Graf č. 3.9 Závislosť K/S hodnôt na vlnovej dĺžke po aplikácii Ag na neplazmovanej bavlně

Maximálna K/S hodnota na plazmovanej bavlně (graf č.3.8) bola 0,114 (pri $\lambda=400\text{nm}$). Pri dĺžke zmočenia textílie 43200 minút. S rastúcou dĺžkou zmočenia materiálu v striebre pri nízkych vlnových dĺžkach narastali K/S hodnoty.

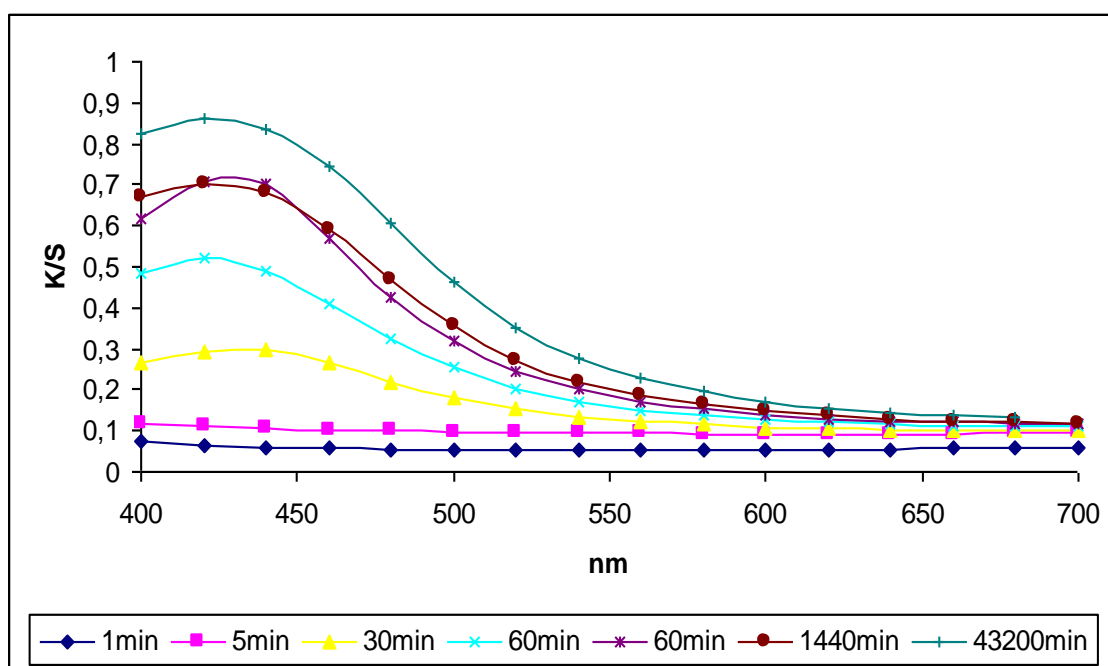
Najvyššia K/S hodnota na neplazmovanej bavlně (graf č.3.9) je podobná ako u plazmovanej bavlny 0,111 (pri $\lambda=400\text{nm}$). Plazmovaním sme nedosiahli lepšej sorpcie nanočastíc striebra.

3.3.7.3 Polyamid



Graf č. 3.10 Závislosť K/S hodnôt na vlnovej dĺžke po aplikácii Ag na plazmovanom polyamide

K/S hodnoty (graf č.3.10) začali narastať pri dĺžke zmočenia 1440 minút. Maximálna K/S hodnota na plazmovanom polyamide bola 0,583 pri vlnovej dĺžke 420nm. Tento nárast farebnosti mala textília, ktorá bola zmočená v roztoku striebra po dobu 43200min. S rastúcou dĺžkou zmočenia materiálu rastú aj K/S hodnoty.



Graf č. 3.11 Závislosť K/S hodnôt na vlnovej dĺžke po aplikácii Ag na neplazmovanom polyamide

K/S hodnoty narastali postupne. Neplazmovaná PA textília, ktorá bola zmočená v roztoku striebra 43200min. dosahovala najvyššiu K/S hodnotu. Najvyššia K/S hodnota bola 0,86 pri vlnovej dĺžke 420nm. Taktiež v tomto prípade nám plazma nezlepšila sorpciu striebra na materiál.

3.3.8 Antibakteriálne vlastnosti plazmovaného a neplazmovaného PA, bavlny, PA nanovlákná a účinok striebra.

K určení antibakteriálnych účinkov testovaných vzoriek bola použitá metóda AATCC Metod 147- AN American Standart 1993. Táto metóda sa používa ku kvalitatívnemu hodnoteniu účinnosti antimikrobiálnych prostriedkov na textilnom materiály a to účinnosti proti grampozitívnym tak aj proti gramnegatívnym baktériám. Testovaným vzorkami boli plazmované a neplazmované polyamidové, bavlnené textílie a PA nanovlákná. Na materiál bolo aplikované striebro z roztoku s dĺžkou reakcie 90 minút. Dĺžka zmočenia materiálu bola 43200 minút. Boli použité aj plazmované a neplazmované textílie (PA, CO, PA nanovlákná) ale bez striebra.

Postup testovania bol nasledovný do Petriho misky(15x100mm) sa naleje 15±2 ml disperzie sterilizovaného živného agaru (krvný agar značky Columbia agar) o teplote 47 ± 2°C. Na sterilnú agarovú dosku bolo nanesených päť pruhov bakteriálneho inokula (60x4mm) E.coli a Staphylococcus aureus o koncentrácií 10⁵ . Testované vzorky o rozmeroch 25x50mm boli umiestnené naprieč týchto piatich pruhov tak, aby bol zaistený kontakt s povrchom agaru. Pre lepší kontakt boli vzorky zmočené vo fyziologickom roztoku(chlorid sodný s vodou). Krvný agar je najpoužívanejšou pevnou pôdou, vyrába sa pridaním baraních krviniek k chladiacemu agaru(základ agarová riasa). [51]

Vzorky boli inkubované v termostate 24 hodín pri teplote 37 °C. Pre výpočet priemernej šírky zóny tlmenia rastu baktérií pozdĺž testovaného vzorku z jednej strany bol použitý nasledujúci vzorec:

$$W = (T - D) / 2 \quad (16)$$

W- šírka čistej zóny tlmenia rastu baktérií v mm

T- celkový rozmer testovaného vzorku a čistej zóny tlmenia rastu baktérií v mm

D- rozmer testovaného vzorku v mm [51]

3.3.8.1 Testované bakteriálne kmene

Pre testovanie bola použitá gramnegatívna tyčinkovitá baktéria E.coli- bakteriálny kmeň podľa CCM 2024.

Druhou baktériou bola grampozitívna kokovitá baktéria Staphylococcus aureus- bakteriálny kmeň podľa CCM299.

Obidve bakteriálne kmene sú referenčnej kultúry mikroorganizmov (podľa ALE-G18,ČSNI), ktoré boli zakúpené z Českej zbierky mikroorganizmov Masarykovej univerzity v Brne. Inkubácia bola spravená na sterilnom krvnom agare (Columbia agar), ktorý bol zakúpený od firmy BIO-RAD.

3.3.8.2 Hemolýza

Rozumieme rozpad červených krviniek (erytrocytov), ktorý je sprevádzaný uvoľňovaním krvného farbiva (hemoglobínu- prenáša kyslík). Je to dosiahnuté pomocou enzýmov, ktoré produkujú príslušne baktérie. K hemolýze dochádza obvykle pri odbere, transporte a základnom spracovaní krvi.[52]

Hemolýzu delíme podľa príčiny vzniku :

- **mechanickú** – príliš prudké narábanie so vzorkou, rýchle nasávanie pri odbere alebo vystrekovanie zo striekačky, centrifugácia pri vysokých otáčkach, dopravovanie celej krvi na veľkú vzdialenosť.
- **osmotickú** – mokrá skúmavka
- **tepelnú** – krv je vystavená mrazu alebo naopak vysokej teplote
- **chemickú** – dezinfekčný prostriedok, ktorý rozruší membránu erytrocytov.[52]

Podľa zmeny okolia na krvnom agare:

- **Alfa hemolýza-** viridácia(čiastočné prejasnenie krvi)
- **beta hemolýza-** totálne prejasnenie krvi
- **gama hemolýza-** žiadne prejasnenie



Obr. 3.7 Znáznomená zmena okolia na krvnom agare.[54]

Haló zóna- je to oblasť inhibície (zabránenia rastu) baktérií v okolí vzorku

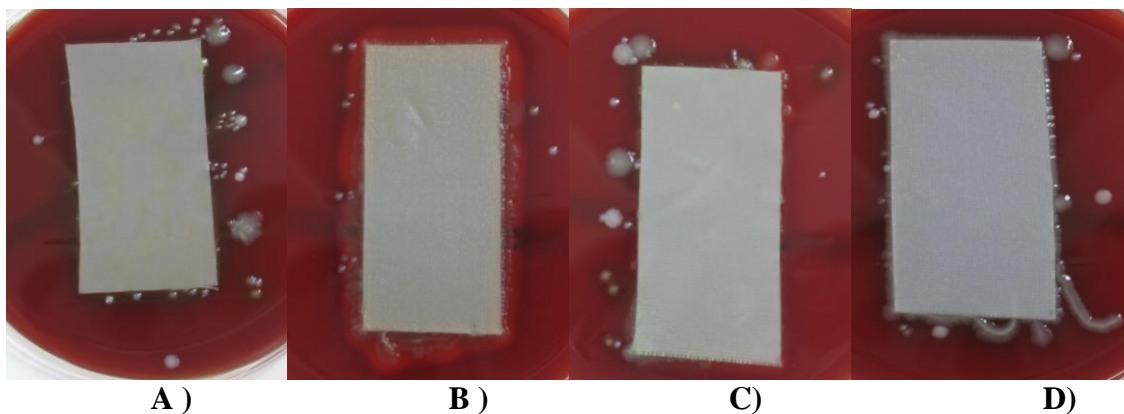
3.3.8.3 Vzorky s E.COLI

PA neplazmovaný s Ag

PA neplazmovaný

PA plazmovaný s Ag

PA plazmovaný



Obr. 3.8 Polyamid plazmovaný, neplazmovaný s aplikovaným striebrom a bez striebra po nanesení E.Coli . **A)** Haló zóna je 2 mm a sú viditeľné jednotlivé bakteriálne kolónie v okolí tkaniny cca15. **B)** Haló zóna je 0mm a viditeľná hemolýza. **C)** Haló zóna je 3mm **D)** Haló zóna je 0mm.

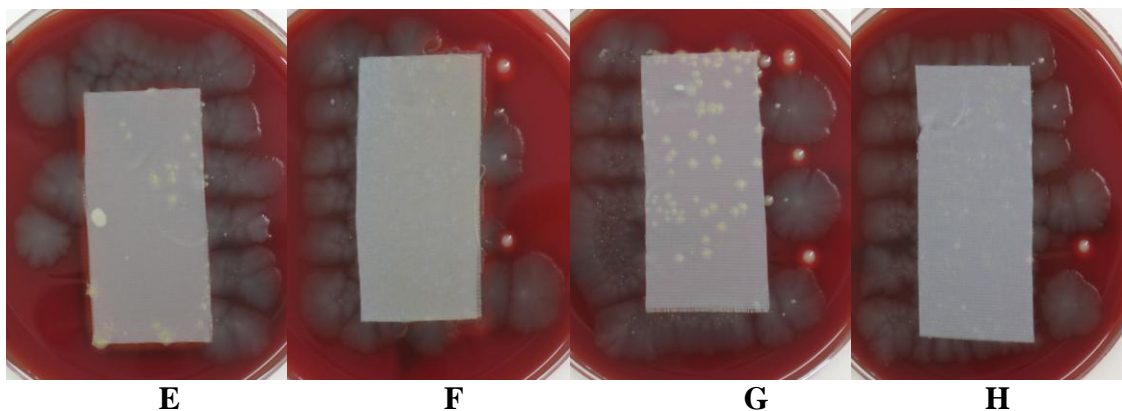
3.3.8.4 Vzorky s ST.AUREUS

PA neplazmovaný s Ag

PA neplazmovaný

PA plazmovaný s Ag

PA plazmovaná



Obr. 3.9 Polyamid plazmovaný ,neplazmovaný s aplikovaným striebrom a bez striebra po nanesení St.Aureus. **E),(F),(G),(H)** Haló zóna je 0mm.

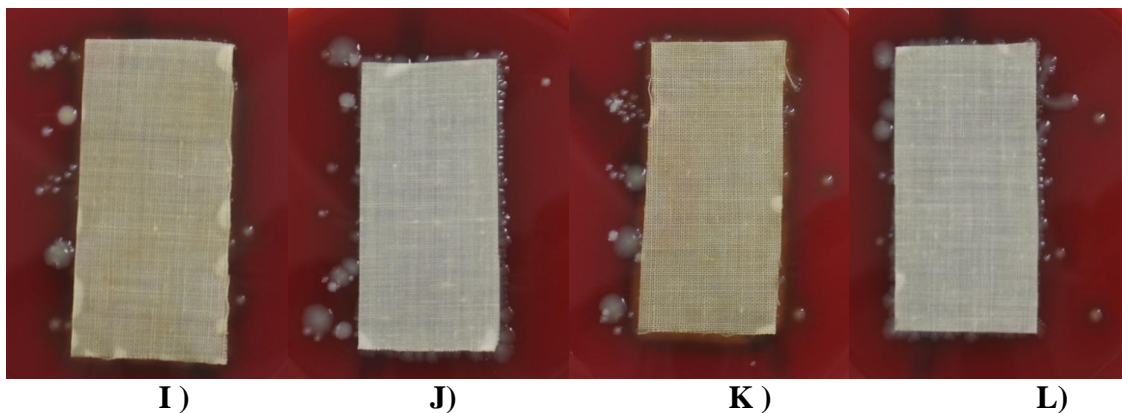
3.3.8.5 Vzorky s E.COLI

CO neplazmovaná s Ag

CO neplazmovaná

CO plazmovaná s Ag

CO plazmovaná



Obr. 3.10 Bavlna plazmovaná, neplazmovaná s aplikovaným striebrom a bez striebra po nanesení E.Coli. **I)** Haló zóna je 3mm má výrazný bakteriostatický účinok (brániaci rastu baktérii). Sú viditeľné jednotlivé bakteriálne kolónie. **J)** Haló zóna je 0mm. **K)** Haló zóna je 3mm dobrý bakteriostatický účinok a viditeľná hemolýza. **L)** Haló zóna je 0 mm.

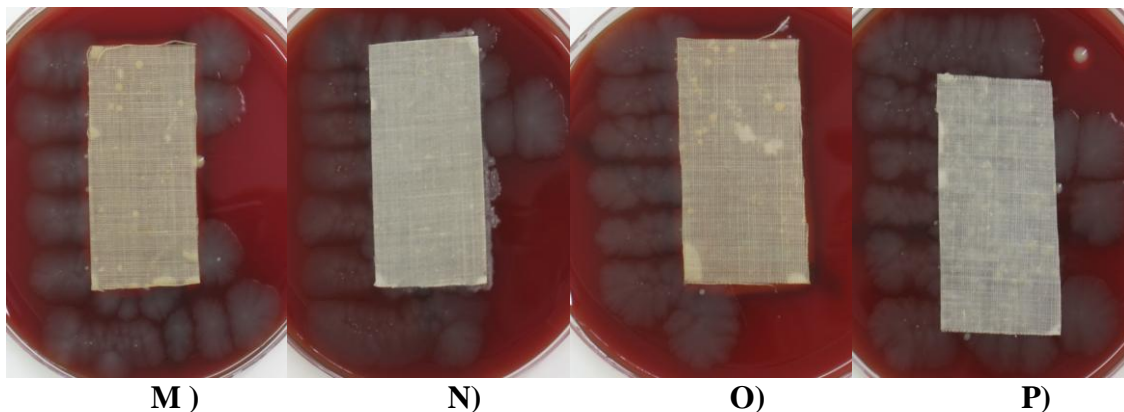
3.3.8.6 Vzorky s ST.AUREUS

CO neplazmovaná s Ag

CO neplazmovaná

CO plazmovaná s Ag

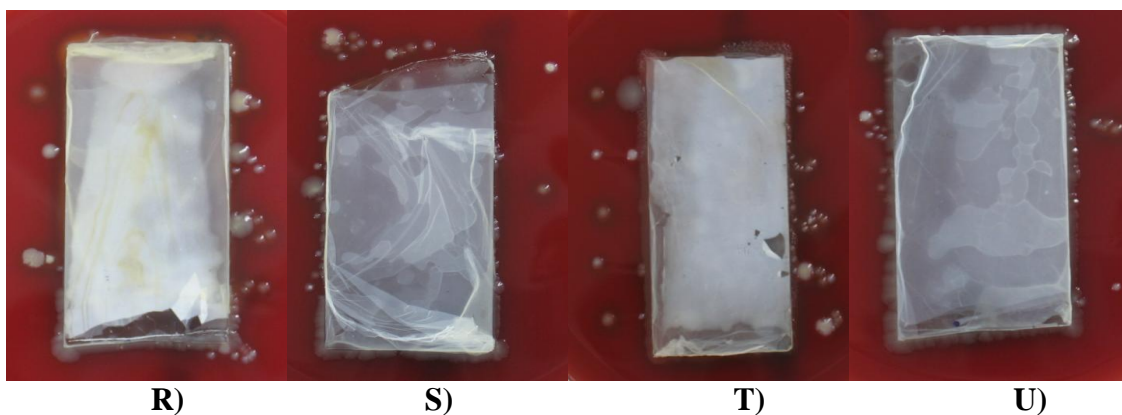
CO plazmovaná



Obr. 3.11 Bavlna plazmovaná, neplazmovaná s aplikovaným striebrom a bez striebra po nanesení St.Aureus. **M),P)** Haló zóna je 0mm. **N),O)** Haló zóna je 1mm.

3.3.8.7 Vzorky s E.COLI

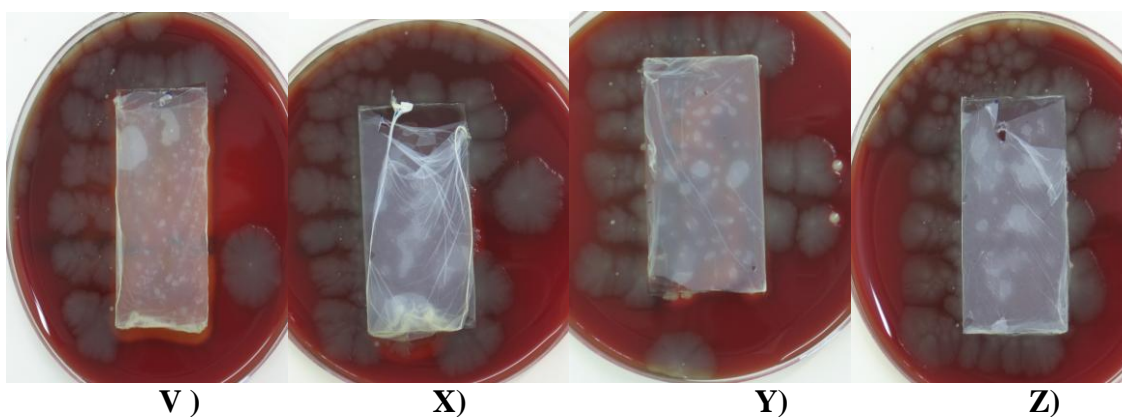
Nano neplazmované s Ag Nano neplazmované Nano plazmované s Ag Nano plazmované



Obr. 3.12 Nanovláknó plazmované, neplazmované s aplikovaným striebrom a bez striebra po nanesení E.Coli. **R)** Haló zóna je 2mm, viditeľná čiastočná hemolýza a výrazný bakteriostatický účinok. **S), T)** Haló zóna je 0,5 mm sú viditeľné jednotlivé bakteriálne kolónie. **U)** Haló zóna je 0mm.

3.3.8.8 Vzorky s ST. AUREUS

Nano neplazmované s Ag Nano neplazmované Nano plazmované s Ag Nano plazmované



Obr. 3.13 Nanovláknó plazmované, neplazmované s aplikovaným striebrom a bez striebra po nanesení St.Aureus. **V)** Haló zóna je 1mm a viditeľná hemolýza. **X), Z)** haló zóna je 0mm. **Y)** Haló zóna je 0 mm.

Z opakovaných pokusov jednoznačne vyplýva, že bakteriostatického efektu bolo dosiahnuté iba u materiálov ktoré sú obohatené striebrom. Nebol zaznamenaný výrazný rozdiel u plazmovaných a neplazmovaných vzorkou. Pokiaľ bakteriostatický účinok nastal, prejavil sa u E. coli aj Staphylococcus aureus.

Tab. 3.4 Zhrnuté výsledky

E.coli	Inhibičný účinok	St.Aureus	Inhibičný účinok
PA- neplaz.+Ag	20%	PA-neplaz. +Ag	10%
PA-plaz.+Ag	30%	CO-neplaz. +Ag	10%
CO-neplaz. +Ag	10%	Nano-neplaz.+Ag	10%
Nano-neplaz. +Ag	20%	Nano-plazm.+Ag	5%
Nano-plaz. +Ag	5%		

U ostatných testovaných vzoriek nebol zaznamenaný žiaden inhibičný efekt.

Najvýraznejší bakteriostatický účinok sa prejavil u neplazmovaného PA s obsahom striebra na ktorý bola nanosená E.coli (20%), plazmovaný PA s Ag a nanosenou St.Aureus (30%) a neplazmované nanovláknko s obsahom Ag a E.coli (20%).

3.3.9 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

V súčasnosti existuje pre pozorovanie povrchu vlákien rada metód, väčšina z nich je založená na optických princípoch. Jedna z najdôležitejších je aj metóda priameho pozorovania povrchov vlákien t.j. rastrovacia elektrónová mikroskopia (REM).

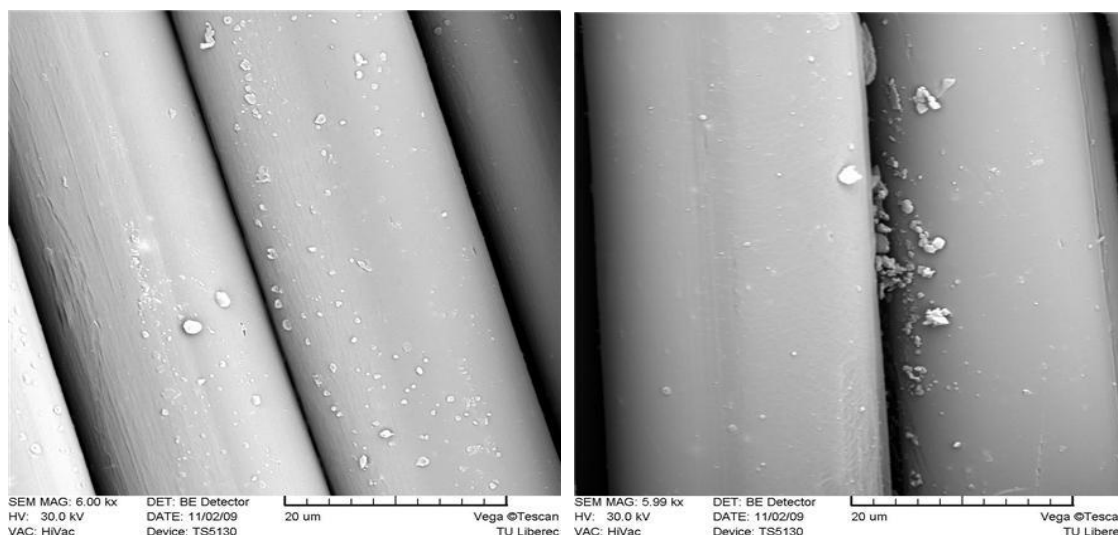
Rastrovací elektrónový mikroskop využíva emisiu sekundárnych elektrónov a primárnych odrazených elektrónov na pozorovanie povrchu. Výhodou je trojrozmerný obraz, ktorý sa dá ľahko interpretovať. Obraz v rastrovacom elektrónovom mikroskope je vytvorený riadkovaním (rastovaním) úzkeho lúča elektrónov po povrchu vzorky. Ďalšou z výhod REM je veľká hĺbka ostrosti, ktorá je 3000-krát väčšia ako pri svetelnom mikroskope. Dokonalý preparát musí byť zbavený organických nečistôt a umiestnený vo vákuovej komore , aby zväzok elektrónov nebol rozptyľovaný zrážkami s molekulami vzduchu. Tieto podmienky stoja za úspešnými a kvalitnými

výsledkami . Vysoké nároky sú kladené na preparát, musí byť suchý, vodivý, mechanicky pevný a stabilný, nesmie byť poškodený, či už manipuláciou alebo metodickým postupom, a povrch preparátu musí byť opticky prístupný, t.j. z povrchu musia byť odstránené nečistoty. Na nevodivých preparátoch sa hromadí záporný elektrický náboj, ktorý svojím umelým elektrickým poľom pôsobí rušivo. Obraz miestami stráca kontrast a rozlične sa deformuje. Aby sa týmto javom predchádzalo, tak sa povrch nevodivých preparátov pokrýva veľmi tenkou vrstvou kovu (napr. zlata) pre odvod elektrického náboja. [55], [56]

3.3.9.1 Meranie na REM

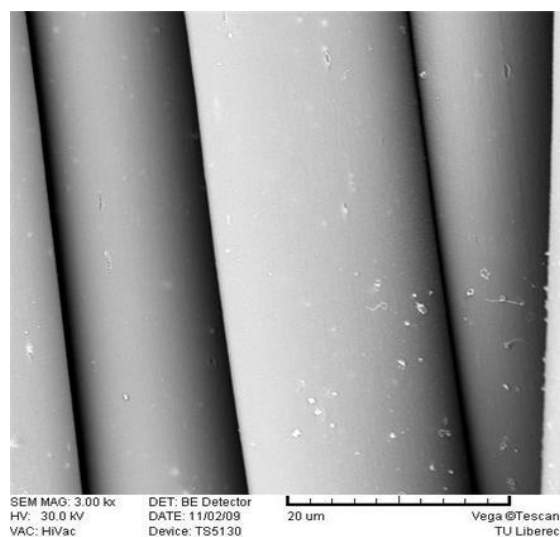
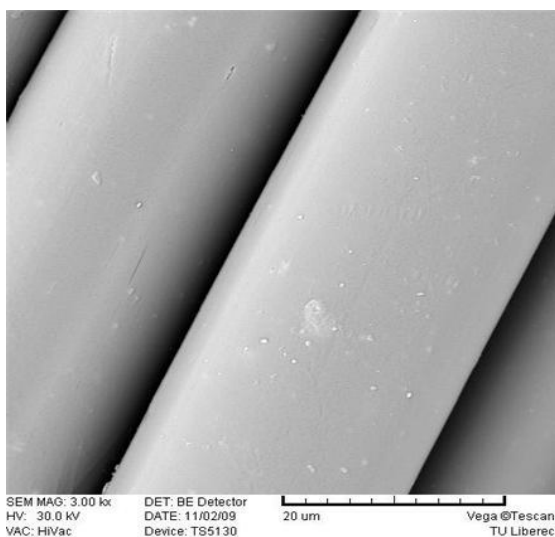
Cieľom pokusu bolo pozorovanie povrchu vlákien a jeho zmien po plazmovaní a aplikácií striebra. Pozorované boli plazmované aj neplazmované bavlnené a polyamidové textílie. Na materiály bolo aplikované striebro vid' kapitola 3.3.6, ktoré bolo zmočené v roztoku s dĺžkou elektrolýzy 90 min. a dĺžka zmočenia materiálov bola 43200 minút. Na pozorovanie zmien povrchov materiálov bol použitý rastrovací elektrónový mikroskop VEGA-TESCAN.

3.3.9.2 Polyamid



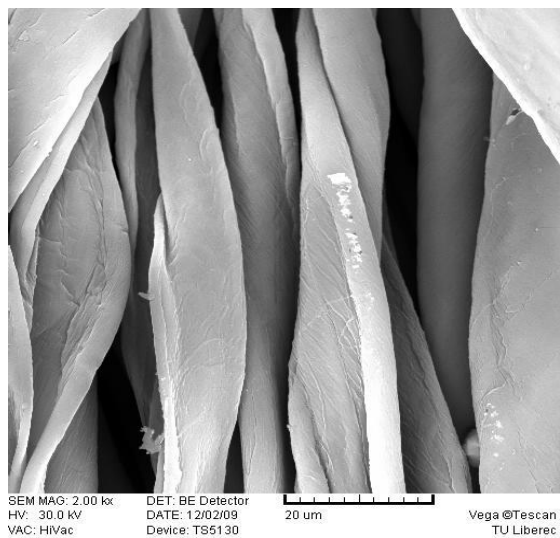
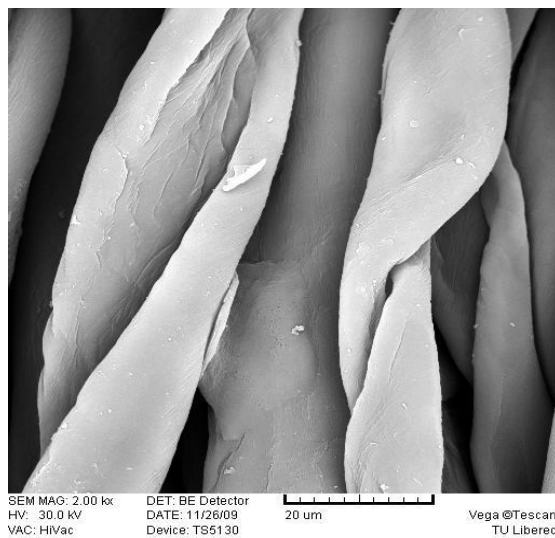
Obr. 3.14 Neplaz. PA čistá vzorka

Obr. 3.15 Plaz. PA čistá vzorka

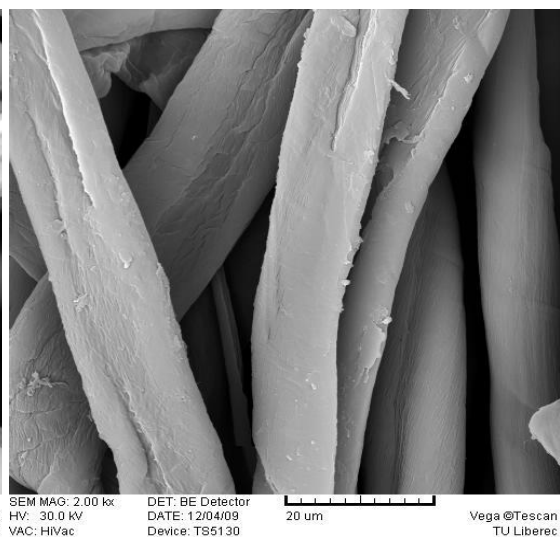
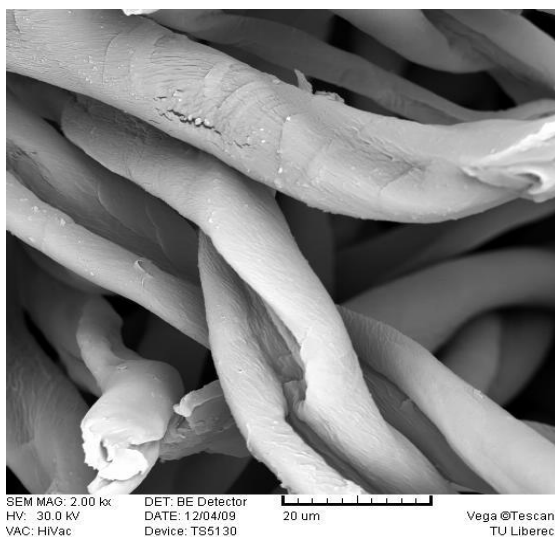


Obr. 3.16 Neplazmovaný. PA vzorka s Ag **Obr. 3.17** Plazmovaný PA s Ag

Veľkosť nanočastíc je do 20nm

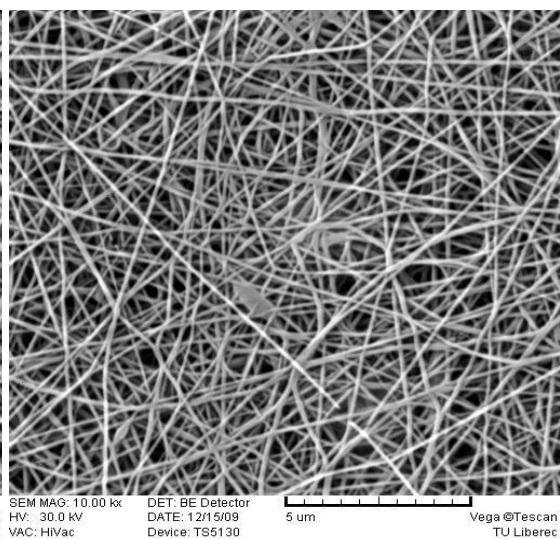
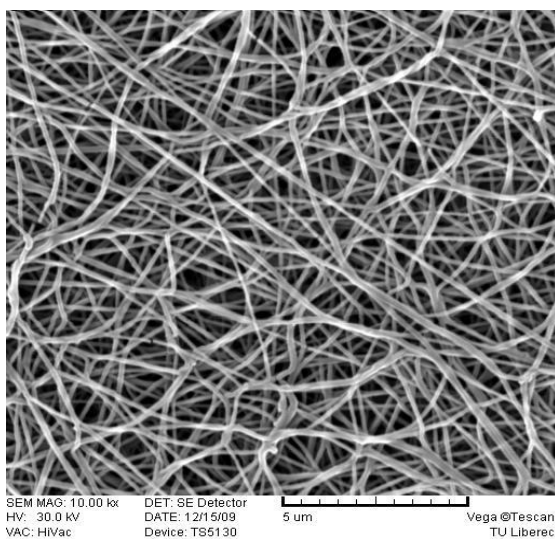


Obr. 3.18 Neplazmovaná CO čistá vzorka **Obr. 3.19** Plazmovaná CO čistá vzorka

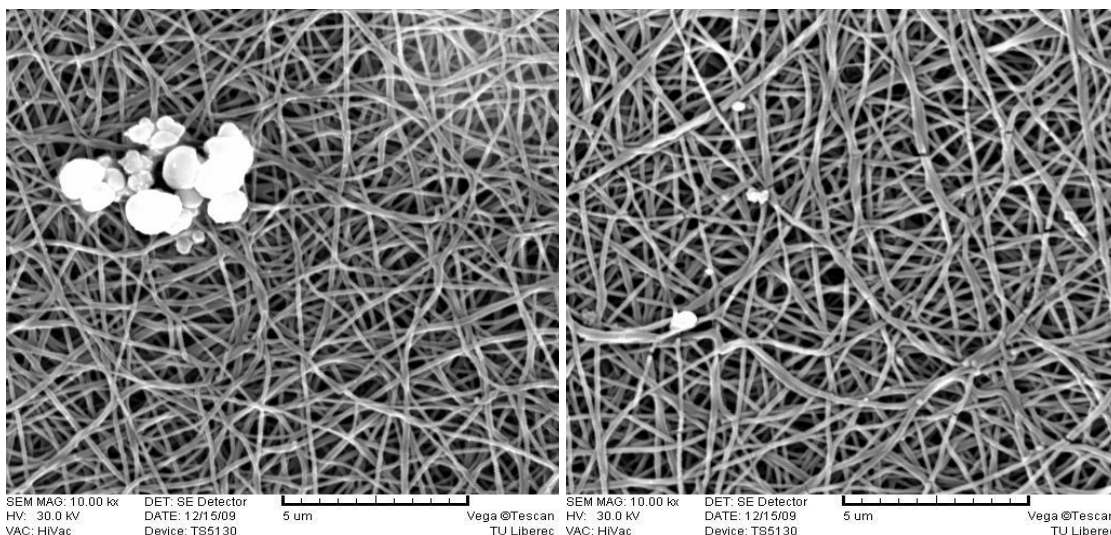


Obr. 3.20 Neplazmovaná CO vzorka s Ag **Obr. 3.21** Plazmovaná CO vzorka s Ag

3.3.9.4 Nanovláknno



Obr. 3.22 Nanovláknno neplazmované čisté **Obr. 3.23** Nanovláknno plazmované čisté

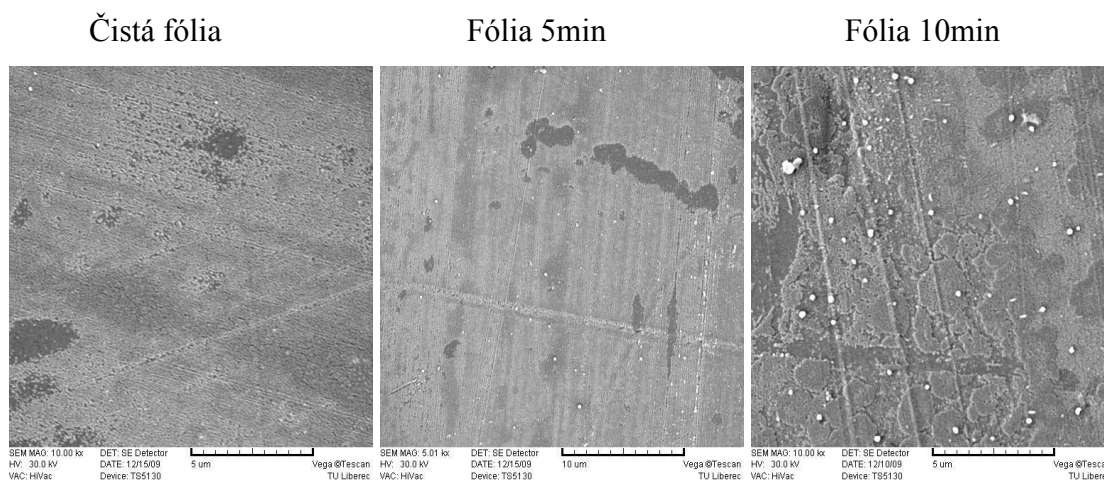


Obr. 3.24 Nanovláknó neplazmované s Ag **Obr. 3.25** Nanovláknó plazmované s Ag

Na rastrovacom elektrónovom mikroskope nebolo dosiahnuté zväčšenie, ktoré by nám zachytilo nanočastice striebra na vláknach. Nanočastice sú veľmi malé, to čo vidíme na obrázkoch sú buď kryštáliky vzniknuté pri výrobe vlákien a neboli odstránené pri predúprave textílií alebo nahromadené častice striebra po zaschnutí roztoku na textílií.

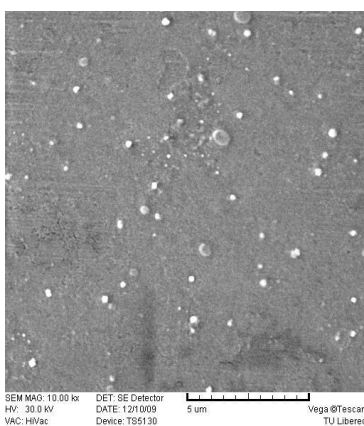
3.3.9.6 PA Fólia

Cieľom bolo sledovať množstvo častíc v jednotlivých roztokoch. Roztoky boli pripravené rovnakým princípom vid' kapitola 3.2 tab.3.1 a boli pozorované pod elektrónovým mikroskopom. Na PA fóliu boli kvapnuté roztoky, ktoré boli pripravené elektrochemickou metódou s dĺžkou reakcie od 5 do 90 min.

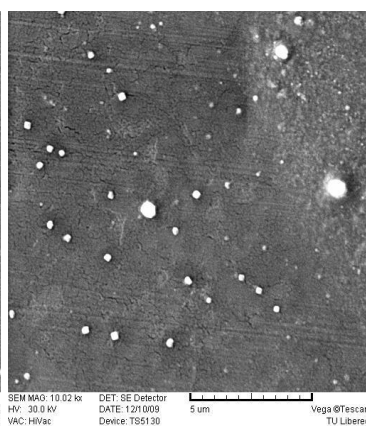


Obr. 3.26 PA fólia so striebrom pod elektrónovým mikroskopom

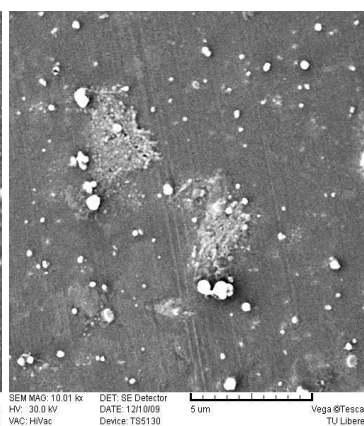
Fólia 15min



Fólia 20min

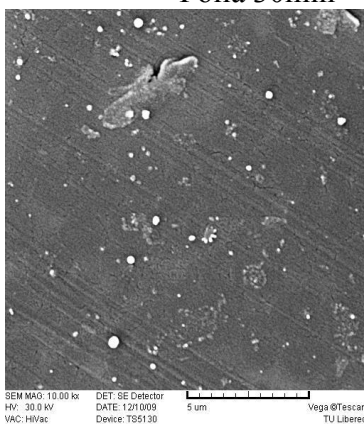


Fólia 30min

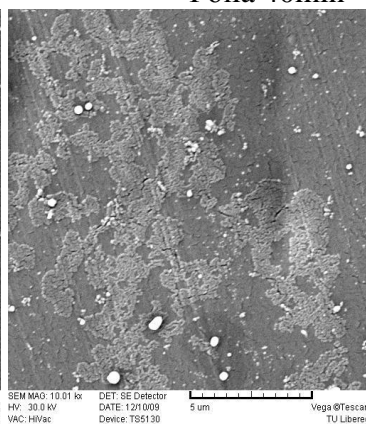


Obr. 3.27 PA fólia so striebrom pod elektrónovým mikroskopom

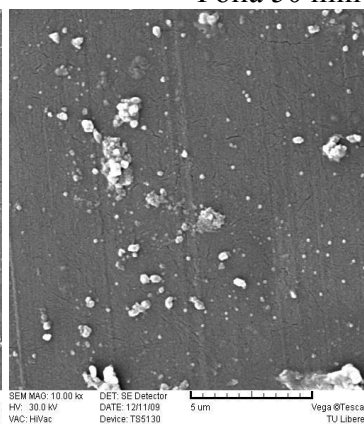
Fólia 30min



Fólia 40min

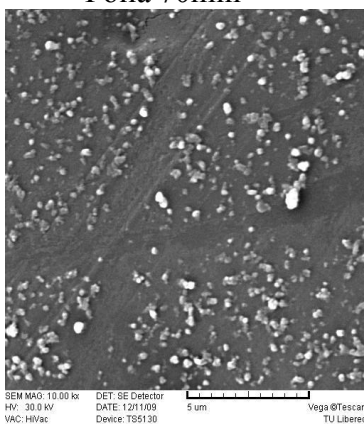


Fólia 50 min

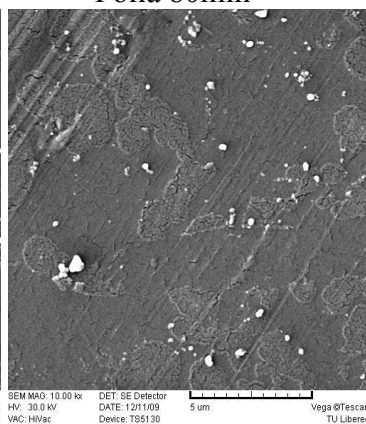


Obr. 3.28 PA fólia so striebrom pod elektrónovým mikroskopom

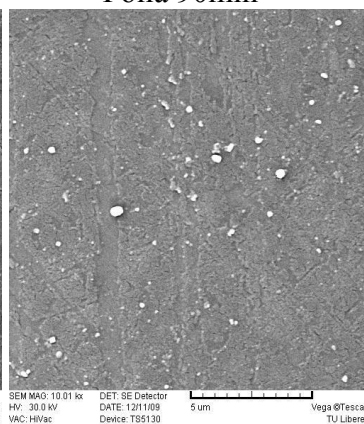
Fólia 70min



Fólia 80min



Fólia 90min

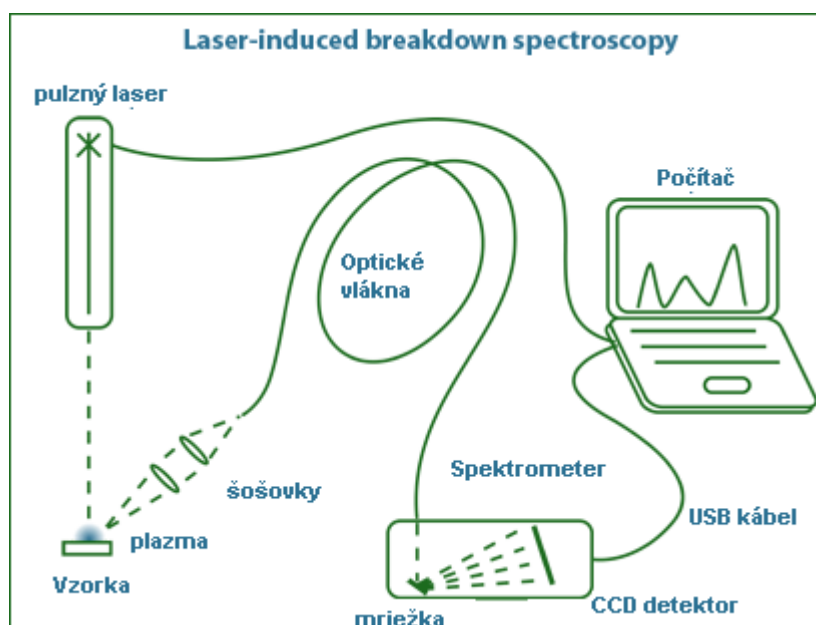


Obr. 3.29 PA fólia so striebrom pod elektrónovým mikroskopom

Na PA fólií množstvo striebra narastalo s dĺžkou elektrolýzy roztoku. Najväčšie množstvo nanočastíc striebra je možné pozorovať na fólií kde bol kvapnutý roztok s dĺžkou elektrolýzy 70min.na (obr. 3.29)

3.3.10 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

Je to atómová emisná spektroskopia, (obr.3.30) ktorá sa používa pre stanovenie prvkového zloženia materiálu. Vzorky sa môžu vyskytovať v tuhom kvapalnom alebo plynnom stave a ich stanovenie je pomocou laserového lúča. Ten na povrchu materiálu vyvoláva laserovú abláciu (odprašovanie) a dochádza k vzniku mikroplazmatu. Valenčné elektróny jednotlivých prvkov vplyvom vysokej teploty (v plazme) sú excitované do vyšších energetických stavov. Návrat do základného stavu vedie k emisii charakteristického žiarenia. Každý prvok je charakteristický svojou vlnovou dĺžkou žiarenia, čo je možné využiť pre kvantitatívnu prvkovú analýzu vzorky, ktorá odpovedá zastúpeniu daného prvku vo vzorke. Ide o rýchly spôsob ako získať analytické informácie (spektrálne čiary) o danej vzorke. [57], [59]



Obr. 3.30 Princíp merania na LIBS [57]

3.3.10.1 Princíp merania na LIBS

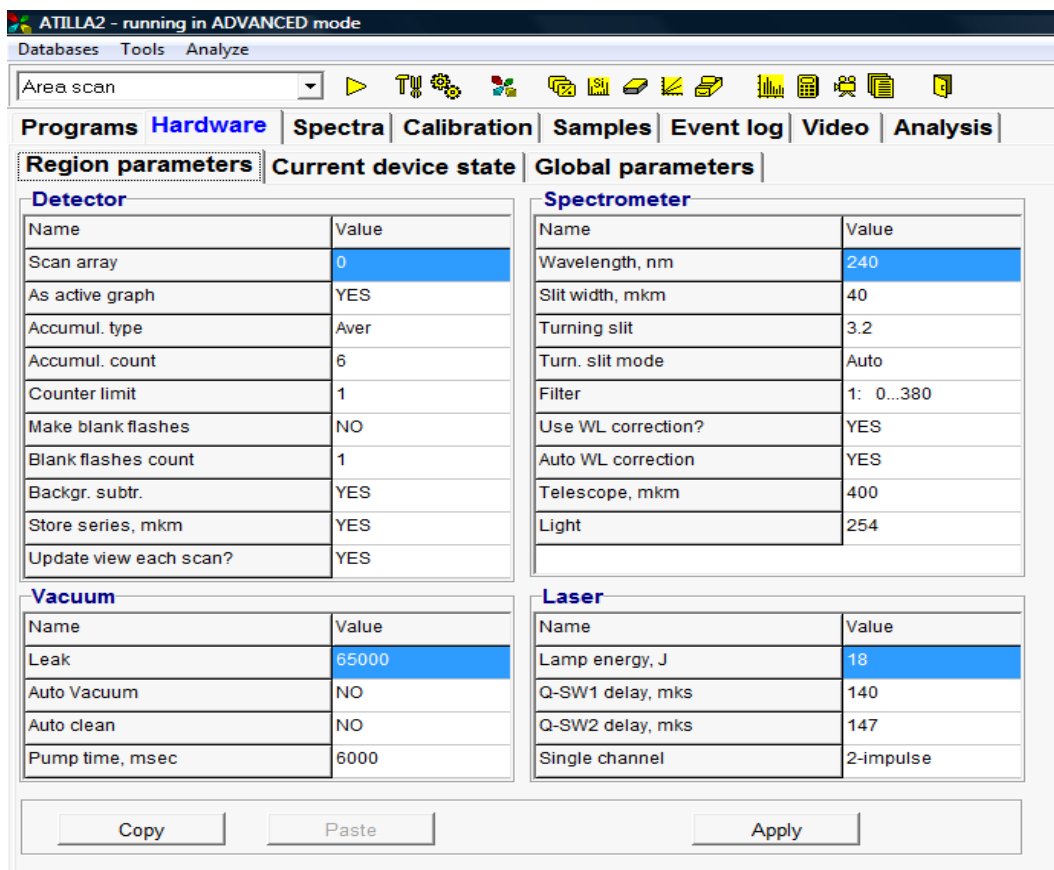
Počítač vysielal signál laseru, ktorý je nasmerovaný na vzorku. Charakteristickým znakom tohto laseru je schopnosť pôsobiť v dvojimpulznom režime (t.j. dva impulzy sú vytvorené opakovane s rýchlosťou impulzu 1MHz). Laser je sústredený na sériu šošoviek a pri dostatočnej hustote žiarenia dochádza k ablácii kde sa odoberie malé množstvo zo vzorky. To vedie k vzniku mikroplazmatu. Vzorka vyžaruje svetlo ktoré je zaoštroené použitím šošoviek. Na optickom vlákne sa svetlo doručí do spektrometru. Kryštálová mriežka rozptýli svetlo na CCD detektore, ktorý prevedie svetelnú energiu na elektrickú a posielal dáta do počítača. Namerané spektrálne čiary môžu byť porovnávané s databázou známych vlnových dĺžok prvkov, pre identifikáciu prvkov. [58], [59]

3.3.10.2 Využitie LIBS

V rôznych odvetviach či už vo farmaceutickom priemysle (pre rýchlu analýzu tabletiiek), archeológovia ju využívajú pre identifikáciu použitých pigmentov v maľbách, rukopisoch a zloženie starovekých zliatin, keramiky a väzby látok. V zdravotníckom priemysle sa využíva na identifikáciu stopových minerálov v zuboch. Pre analýzu zvyškov ropy a morských rias, toxicitu odpadových vôd a ovzdušia sa využíva v obore životného prostredia. Pre identifikáciu zliatin a metalurgie kde je možné stanoviť meď, zlato a zliatiny striebra. [58], [59]

3.3.10.3 Meranie na LIBS

Meranie bolo prevedené na prístroji LEA S500 (Laser Elementar Analyzer). Pre laserovú abláciu bol použitý pevnolátkový Nd:YAG (yttrito-hlinitý granátový laser dopovaný iónmi neodynu Nd^{3+}). Pracuje v IČ oblasti elektromagnetického spektra o vlnovej dĺžke 1064nm. V softvare ATILLA2 bol vytvorený nový súbor kde boli všetky vzorky merané a vyhodnotené. LIBS skenuje spektrum v intervale 30nm v našom prípade to bolo v rozmedzí 213,178 - 242,760 nm. Podmienky boli nastavené podľa nasledujúcej tabuľky (obr. 3.31):[59]



Obr. 3.31 Podmienky na prístroji LEAS50

Meraný materiál bol plazmovaná a neplazmová bavlna s aplikovaným striebrom. Materiál bol zmočený v roztoku striebra pripravenom elektrochemicky (dĺžka elektrolýzy 90 min.) vid' kapitola 3.3.6 po dĺžku vid' tab. 3.3.

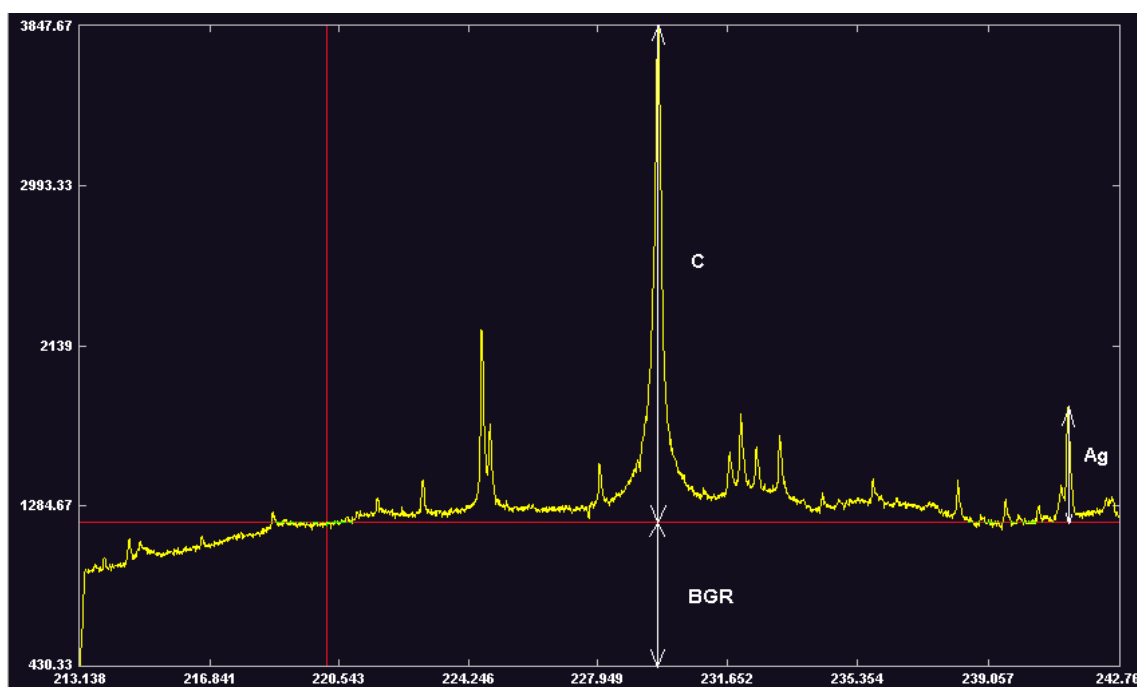
Po zavedení podmienok sme do testovanej komory, ktorá je zabezpečovaná kamerovým systémom, vložili vzorku. Pomocou nastavovacej skrutky sme zaostrili obraz. Každá vzorka bola premeraná na troch miestach. Pričom jedno meranie bolo zložené zo 16 jednotlivých meraní.

Namerané hodnoty intenzít jednotlivých píkov výrazne záviseli na štruktúre textílie v mieste dopadu lúča. S tým je spojené výrazné kolísanie intenzity spektra. Navrhnutá analýza spektra je založená na predpoklade, že podiel uhlíku vo vláknach je prakticky konštantný. Matematicky sa vychádzalo z nasledujúcej rovnice:

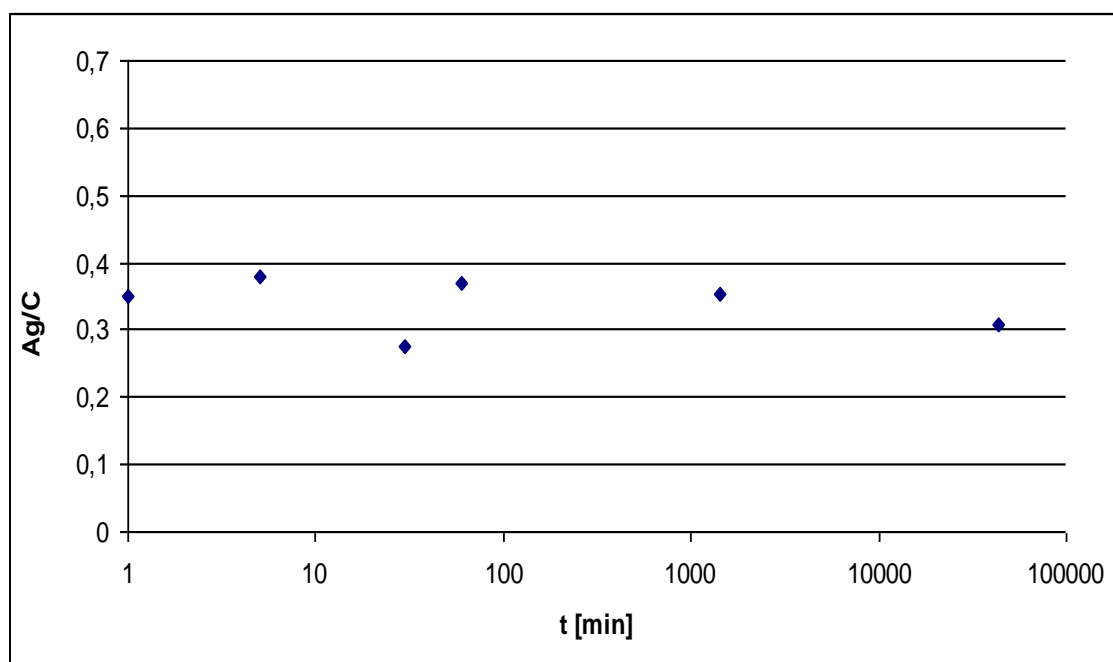
$$Ag/C = „Ag“ / „C“ \quad (17)$$

„Ag“ je intenzita píku striebra nad úrovňou pozadia (BGR), vid' obr.3.32

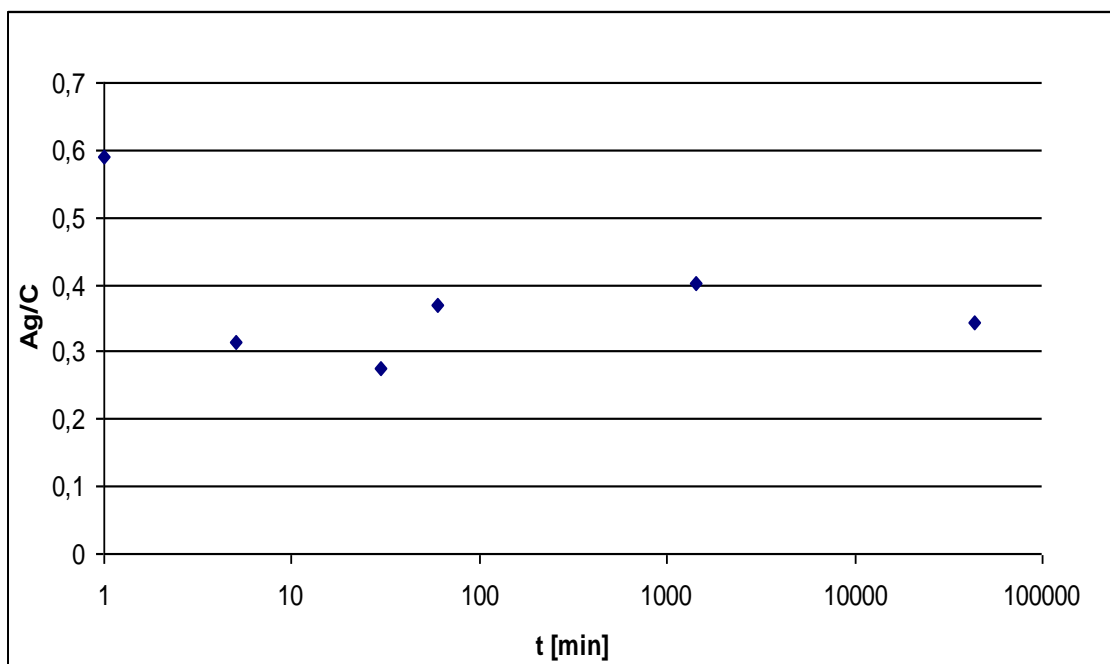
„C“ je intenzita píku uhlíku nad úrovňou pozadia (BGR)



Obr.3.32 Ukážka získaného spektra v programe Atilla 2. Kóta BGR je pozadie , kóta C odpovedá množstvu uhlíka a kóta Ag odpovedá množstvu striebra vo vzorke.



Graf č.3.12 Neplazmovaná bavlna s aplikovaným striebrom analyzovaná na meracom prístroji LEA S 500 Je to závislosť obsahu striebra na čase



Graf č.3.13 Plazmovaná bavlna s aplikovaným striebrom analyzovaná na meracom prístroji LEA S500. Je to závislosť obsahu striebra na čase.

Množstvo uhlíku je v textílii konštantné, preto hodnotu Ag/C môžeme považovať za priamo úmernú koncentráciu striebra vo vzorke. Absolútne hodnoty množstva striebra nie sú bohužiaľ k dispozícii. Množstvo Ag/C vo vzorku je 0,35. Výnimka je pri plazmovanej bavlně kde v 1 minúte zmočenia materiálu, absorboval dvojnásobné množstvo nanočastíc a neskôr došlo k ich uvoľneniu.

4 ZÁVER

V tejto diplomovej práci boli pripravené nanočastice striebra elektrochemickou metódou. Tento spôsob výroby koloidného striebra je metóda elektrolýzy nízkym napätím. Použité elektrické napätie pre reakciu bolo 30 V, s použitím zdroju jednosmerného napätia. Z drôtu rýdneho striebra o priemere 2 mm boli zhotovené dve elektródy o dĺžke 100 mm, pričom elektródy boli ponorené do destilovanej vody 45 mm. Elektródy boli upevnené paralelné, vo vzdialenosti 20 mm. Zdroj napätia bol pripojený k strieborným elektródam, a tie boli umiestené v sklenenej kadičke, ktorá bola naplnená destilovanou vodou. Objem destilovanej vody bol 90 ml a dĺžka elektrolýzy bola v rozsahu od 5 do 90 minút.

Sledovali sme prítomnosť a sýtosť koloidných nanočastíc laserovým svetlom, zistili sme že pri elektrolýze vznikajú nanočastice striebra (schopné rozptyľovať svetlo) a časť je vo forme iónov.

Nasledovalo meranie spektrálnej charakteristiky roztokov kde sme zistili že vplyv času na odležanie roztokov má za následok zmenu farebnosti roztokov. Maximálnu hodnotu absorpcie dosahoval roztok s dĺžkou elektrolýzy 90 minút po dobe odležania 20 týždňov.

Ďalej bola na laserovom analyzátore častíc meraná priemerná veľkosť pripravených nanočastíc. Nanočastice boli pripravené elektrochemickou metódou v dĺžke elektrolýzy v rozsahu od 5-90 minút. V tomto rozsahu sa nám nepodarilo namerať priemernú veľkosť častíc. Až po extrémne nastavenej dĺžke elektrolýzy na 180 minút sme namerali priemernú veľkosť častíc v roztoku $10\ \mu\text{m}$. A do roztoku, ktorý bol pripravený elektrochemickou metódou bol do destilovanej vody pridaný glycerín v rovnakom pomere. Dĺžka elektrolýzy bola 180 minút. Priemerná veľkosť častíc v roztoku bola $0,17\ \mu\text{m}$.

Na optickej emisnej spektrometrii bola nameraná koncentrácia nanočastíc striebra. Mali sme roztoky pripravené elektrochemickou metódou ako v predošlých pokusoch s tým rozdielom, že dĺžka elektrolýzy bolo vidieť tab.3.2. Najvyššiu koncentráciu $11,74\ \text{mg.l}^{-1}$ mal roztok s dĺžkou elektrolýzy 90 minút. Koncentrácia striebra stúpala s dĺžkou elektrolýzy.

Ďalším cieľom tejto diplomovej práce bolo sledovanie vlastností textílií na ktorý bolo aplikované striebro, vplyv pôsobenia predúpravy plazmou. Z predchádzajúcich meraní sme zistili, že najvyššiu koncentráciu striebra mal roztok s dĺžkou elektrolýzy 90 min. Tento roztok sme aplikovali na plazmovanú a neplazmovanú polyamidovú, bavlnenú textíliu a na PA nanovláknú. Doba zmočenia textílií bola rôzna vidieť tab. 3.3. Na plaz. a neplaz. PA a CO textíliách bola sledovaná farebnosť po aplikácii striebra. Plazmovanie nám neovplyvnilo

absorpciu nanočastíc striebra na textílie. Maximálne K/S hodnoty sú podobné ako u plazmovanej (0,114 pri $\lambda=400\text{nm}$) tak aj u neplazmovanej (0,111 pri $\lambda=400\text{nm}$) bavlnenej textílie. Pri plazmovanej PA textílii začali K/S hodnoty narastať až pri dĺžke zmočenia materiálu 1440 minút. Maximálna K/S hodnota bola 0,583 (pri $\lambda=420\text{nm}$). Pri neplazmovanej PA textílii K/S hodnoty postupne narastali. Maximálna K/S hodnota bola 0,86 (pri $\lambda=420\text{nm}$).

Ďalej sme sledovali antibakteriálnu účinnosť proti grampozitívnym gramnegatívnym baktériám. Pre testovanie bola použitá gramnegatívna tyčinkovitá baktéria *E.coli* a grampozitívna kokovitá baktéria *Staphylococcus aureus*. Použitým materiálom bola plazmovaná a neplazmovaná bavlnená, polyamidová textília a PA nanovlákná s aplikovaným striebrom (dĺžka elektrolýzy 90min., dĺžka zmočenia textílii 43200min.) a vzorky bez striebra. Bakteriostatického účinku bolo dosiahnuté iba u materiálov ktoré obsahovali striebro. Nebol zaznamenaný rozdiel medzi plazmovaným a neplazmovaným materiálom. Najvýraznejší bakteriostatický účinok sa prejavil u neplazm. PA s obsahom striebra na ktorý bola nanosená *E.coli* (20%), plazmov. PA so striebrom a nanosenou *St.Aureus* (30%) a neplazmované nanovlákná s obsahom striebra a *E.coli* (20%).

Vzorky boli pozorované na rastrovacom elektrónovom mikroskope (REM). Kde nebolo dosiahnuté zväčšenie, ktoré by nám zachytilo nanočastice striebra na vláknach. Na PA fóliu boli nakvapkané roztoky vid' kap.3.2 tab.3.1 a boli sledované na REM. Vzorky boli porovnané s čistou fóliou, najväčšie množstvo nanočastíc striebra je možné pozorovať na fólii kde bol kvapnutý roztok s dĺžkou elektrolýzy 70min. na (obr. 3.29). Potvrdilo sa nám že s narastajúcou dĺžkou elektrolýzy narastá koncentrácia striebra.

V poslednej časti experimentu sme analyzovali plazm. a neplazm. bavlnený materiál na laserovom analyzátore častíc LEA S500. Na plazmovanej textílii v dĺžke zmočenia materiálu 1 min. absorboval roztok dvojnásobné množstvo striebra, ďalej dochádzalo k ich uvoľňovaniu.

V tejto diplomovej práci sa podarilo dokázať, že pri zvyšovaní dĺžky elektrolýzy sa zvyšuje koncentrácia striebra vo vode. Vznikajú nanočastice striebra o veľmi malých rozmeroch (pod 20 nm). Nanočastice boli použité k úprave textílii pri ktorých bol preukázaný antibakteriálny charakter.

5 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] dostupné na internete http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf
- [2] dostupné na internete <http://fyzweb.cuni.cz/knihovna/nanotech/index.htm>
- [3] Kvítek, L., Panáček, A., Základy koloidní chemie, Olomouc 2007 dostupné na internete <http://fch.upol.cz/skripta/kol/koch.pdf>
- [4] dostupné na internete <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/8-Disperze.pdf>
- [5] dostupné na internete <http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Koloidy.doc>
- [6] dostupné na internete <http://www.velebil.net/minerality/stribro>
- [7] dostupné na internete <http://www.ozdinminerals.com/Mojazbierka/MZB-BS.htm>
[2009-13-08]
- [8] dostupné na internete <http://cs.wikipedia.org/wiki/St%C5%99%C3%ADbro>
- [9] dostupné na internete http://www.phoenixworld.cz/medicina_stribro.php
- [10] dostupné na internete <http://pharmapartners.byznysweb.cz/produkty/zdravotnicke-prostredky-s-vyuzitim-nanotechnologie/antibakterialni-ucinek-stribra/> [2009-01-30]
- [11] dostupné na internete <http://www.inovace.cz/for-life/zivotni-styl/clanek/stribro-v-pracce-znici-vsechny-bakterie/>
- [12] Kolářová, H., Šedivý, V., Šulc, R., Základy fyzikální chemie, ČVUT Praha 2007, ISBN 978-80-01-03903-8
- [13] Novák, J. a kolektiv, Fyzikální chemie bakalářský kurz, VŠCHT Praha
- [14] Benešová, M., Satrapová, H., Odmaturoj z chemie, Brno 2002, ISBN 80-86-285-56-1
- [15] dostupné na internete http://sk.wikipedia.org/wiki/Elektrolýza#Vyu.C5.BEitie_elektrol.C3.BDzy [2009-02-30]
- [16] Doležel, I.: Elektrochemie, Západočeská univerzita, Elektrotechnická fakulta, 1998
- [17] Jelínek, J., Zicháček, V.: Biologie pro gymnázia. Olomouc, Nakladatelství Olomouc 1996

- [18] dostupné na internete www.volny.cz/bacter [2009-05-23]
- [19] dostupné na internete <http://www.biologie.webz.cz/www/bakterie.html> [2009-05-23]
- [20] dostupné na internete
<http://www.bioweb.genezis.eu/index.php?cat=2&file=bunkteoria> [2009-05-23]
- [21] dostupné na internete
<http://www.bioweb.genezis.eu/index.php?cat=2&file=prokaryota&colorscheme=bw> [2009-05-23]
- [22] Ryšková, O., Základy lékařské mikrobiologie a imunologie, učebné texty pro bakalárske studium Učebné texty univerzity Karlovej v Prahe, ISBN 978-80-246-0135-9
- [23] Julák, J., Úvod do lékařské bakteriologie 2006, vyd. Univerzita Karlova v Praze, ISBN 80-246-1270-4
- [24] dostupné na internete http://cs.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli [2009-04-21]
- [25] dostupné na internete <http://www.theprairienews.com/2009/03/26/collaborative-research-breeds-e-coli-vaccine/> [2009-02-18]
- [26] dostupné na internete http://cs.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus [2009-04-21]
- [27] dostupné na internete <http://id.jazz.openfun.org/wiki/Staphylococcus> [2009-04-21]
- [28] Wiener, J., Prušová, M., Kryštůfek, J. Chemicko-textilné rozbor, TU Liberec 2008, ISBN 978-80-7372-338-5
- [29] Machaňová, D., Předúprava textílií I, TU Liberec 2008, dostupné na internete <https://skripta.ft.tul.cz/akreditace/data/2008-07-17/14-22-53.pdf>
- [30] dostupné na internete
http://www.denniskunkel.com/advanced_search_result.php?keyword=cotton&search_in_description=1&sort=3a&page=4 [2009-01-07]
- [31] dostupné na internete <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy> [2009-03-03]
- [32] Veselý, R., Sochor, M. a kol., Polyamidy, jejich chemie výroba a použití, SNTL, Praha 1963
- [33] Chalupský, J., Blažek, J., Polyamidová vlákna, SNTL, Praha 1962

- [34] dostupné na internete
<http://www.inovace.cz/for-high-tech/chemie-materialy/clanek/nanovlakna---material-budou-cnosti-/>
- [35] Guozong Cao: Nanostructured and naomaterials, Imperial College Press,2005
- [36] dostupné na internete <http://dasta.lf2.cuni.cz/dsmz/hypertext/AJBDP.htm> [2008-11-21]
- [37] dostupné na internete <http://web.tuke.sk/hf-kch/Analyticka%20chemia/iach/Spek.pdf> [2008-11-21]
- [38] dostupné na internete <http://www.ped.muni.cz/wphy/publikace/Jancovic1.html> [2008-11-21]
- [39] Wiener, predmet: trendy textilnej chémie
http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/publikace/cviceni_TTCII.doc
- [40] dostupné na internete
http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AES/ICP-OES.pdf [2009-12-09]
- [41] dostupné na internete web.tuke.sk/hf-knkaso/slovak/U-text/Hutal/anal3.ppt [2009-12-09]
- [42] Krčma, F., Plazma za sníženého tlaku vlastnosti a aplikace, dostupné na internete
http://www.vakspol.cz/lsvt06/krcma_lsvt06.pdf [2008-11-23]
- [43] dostupné na internete is.muni.cz/th/77987/prif_m/plasmochemie.doc [2009-05-19]
- [44] Shishoo,R.:Plasma technologies for textiles,Woodhead Publishing in textiles,Cambridge-England,2007
- [45] Aubrecht, V.:Fyzika a diagnostika plazmatu, Skripta VUT Brno
- [46] dostupné na internete : [http://sk.wikipedia.org/wiki/plazma_\(fyzika\)](http://sk.wikipedia.org/wiki/plazma_(fyzika)) [2009-05-19]
- [47] Plasma Technology,BMBF Public,2001,Brožura
- [48] Hnát,M.,dostupné na interente
http://www.miquel.sk/projects/SVOC_Michal_Hnat.pdf, [2009-10-19]
- [49] Kryšťůfek,J , Wiener,J.: Barvení textilií I,skriptum TU v Liberci,2008

- [50] Vik, M. Doplnky k předmětu Měření barevnosti a vzhledu, dostupné na internete <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060531/doplanky%20k%20mereni%20barevnosti.pdf> [2009-05-13]
- [51] Hodnotenie antibakteriálnej úpravy pomocou AATCC Metod 147- AN American Standart 1993
- [52] dostupné na internete http://www.adlpresov.sk/index.php?option=com_content&task=view&id=231&Itemid=74 [15.11. 09]
- [53] Peters, R. H.: Textile chemistry III. Oxford: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. ISBN 0-444-41120-8
- [54] dostupné na internete http://www.jfmed.uniba.sk/fileadmin/user_upload/editors/Mikrobiol_Files/prak.zs.2.VL-strep.ppt.
- [55] dostupné na internete: Danihel, L. <http://www.fmed.uniba.sk/index.php?id=1729> [2009-03-30]
- [56] dostupné na internete: http://www.fpt.tnuni.sk/kfim/predmety/rocnik1/nauka_o_materiali/pdf/elektronova_mikroskopia_lomy.pdf [2009-03-30]
- [57] dostupné na internete <http://www.libsresources.com/technology/index.asp> [2009-12-01]
- [58] Pasquini, C.; Cortez, J.; Gonzaga, L. M. C.S.; Gonzaga, F. B., Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Review, Campinas-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. CP 6154 13084-971
- [59] SOLAR TII. Laser elemental analyzer LEA-S500: User's manual, PART1, Minsk. 2006